

GaSb Halbleiterlaser im Wellenlängenbereich $1,9\text{ }\mu\text{m}$ - $2,2\text{ }\mu\text{m}$,
deren Anwendungen in der QEPAS sowie deren Miniaturisierung

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Tobias Milde
aus Rinteln

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
18.06.2021

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the internet at <http://dnb.dnb.de>.

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Deubener

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. habil. Holger Fritze

Betreuer:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Schade

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernhard Wilhelm Roth

Dr. rer. nat. habil. Ulrike Willer

Dissertation Clausthal 2021**D 104**

© **Papierflieger Verlag** GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2021

Telemannstraße 1 • 38678 Clausthal-Zellerfeld

www.papierflieger.eu

Urheberrechtlich geschützt, alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2021

ISBN XXX-X-XXXXXX-XXX-X

Teile der Arbeit entstanden im Rahmen des Projektes „Dual getriebener photonischer Sensor zur Überwachung von Biogasanlagen“ (Kurzname: PhotoBioSense, Förderkennzeichen: 13N13822), gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF).

Kurzfassung

Die Messung von Spurengasen ist für viele Bereiche essentiell. So werden beispielsweise industrielle Verfahren anhand der Konzentration von Prozessgasen gesteuert oder ärztliche Diagnosen durch den Befund von Spurengasen im menschlichen Atem gefällt. Viele moderne Spurengasanalysen setzen auf optische Messmethoden. Hierfür wird i.A. ein Laser als Lichtquelle verwendet. Für die Bestimmung von Gaskonzentrationen werden die wellenlängenabhängigen Absorptionslinien der Atome/Moleküle verwendet. Viele Moleküle haben ihre stärksten Absorptionslinien im NIR ($780\text{ nm} < \lambda < 3\text{ }\mu\text{m}$).

Eine nahezu vollständige Abdeckung von Laserquellen im Spektrum von 250 nm bis 10 μm wurde bereits erreicht. Hierdurch verschieben sich nun auch die Ziele der modernen Laserchip Forschung. Es werden jetzt Optimierungen an bestehenden Materialsystemen angestrebt. Einer dieser zu überarbeitenden Bereiche liegt bei $\lambda \sim 2\text{ }\mu\text{m}$. Hier ist momentan Indiumphosphid (InP) als aktives Medium Stand der Technik. An der höherwelligen Grenze verliert InP stark an optischer Leistungsfähigkeit (z.B. $P < 3\text{ mW}$). Deshalb wird in dieser Arbeit der Ansatz untersucht, GaSbbasierte Laser an deren unterer Wellenlängengrenze weiter zu verbessern.

Die Galliumantimonid-Laserchips konnten erfolgreich prozessiert und in Lasersystemen aufgebaut werden. Die Eigenschaften dieser Lasersysteme zeigen Verbesserungen bezüglich der Ausgangsleistung sowie des Einzelmodenverhaltens im Vergleich zu den bisher gängigen Indiumphosphid-basierten Lasersystemen. Die anvisierten Laserleistungen von $P_{DFB} > 5 - 10\text{ mW}$ bzw. $P_{FP} > 30\text{ mW}$ wurden erreicht.

Die aus diesem Ansatz resultierenden Laserdioden wurden dann auch im weiteren Verlauf der Arbeit an einer spektroskopischen Anwendung getestet. Eine recht junge und vielversprechende Anwendung ist die Quarz-verstärkte photoakustische Spektroskopie (engl. quartz enhanced photoacoustic spectroscopy, kurz QEPAS). Bei der QEPAS wird der photoakustische Effekt an Gasen ausgenutzt. Akustische Wellen werden hierbei mit einer Quarzstimmgabel detektiert. Dadurch können sehr kleine Messkammern mit entsprechend kleinen Probenvolumina realisiert werden. Die neuen GaSb Laserdioden sind entscheidend, da in der Photoakustik die Signalstärke proportional zur eingestrahnten Lichtleistung ist.

Durch die hohe Leistung der neuen GaSb Laser konnte moderne photoakustische Spektroskopie an relevanten Treibhausgasen und an medizinisch relevanten Gasen (CO_2 , N_2O) durchgeführt werden. Desweiteren wurden vergleichende Messungen an Methan (1650 nm, 2300 nm, 3300 nm, 7900 nm) durchgeführt. Für die QEPAS Messungen wurden reine Gase im Laborumfeld verwendet.

Außerdem konnte eine Miniaturisierung eines QEPAS-Sensors realisiert werden. Zu ersten Mal erfolgte eine Zusammenführung einer Quarzstimmgabel mit der Anregungsquelle in einem Butterfly- Gehäuse. Dies schafft neue Möglichkeiten der Spurengasdetektion im mobilen Einsatz. Hier konnte Methan bei 1650 nm gemessen werden.

Abstract

Trace gases measurements are essential for many areas. For example, industrial manufacturing is controlled based on the concentration of process gases or medical diagnoses are made based on trace gases found in human breath. Many modern trace gas analyzers rely on optical measurement methods. Lasers are used as a light source for optical techniques generally. The wavelength-dependent absorption lines of the atoms / molecules are used to determine gas concentrations. Many molecules have their strongest absorption lines in the NIR ($780\text{ nm} < \lambda < 3\mu\text{m}$).

Almost complete coverage of laser sources in the spectrum from 250 nm to 10 μm has already been achieved. As a result, the goals of modern laser chip research are now also shifting. Optimizations of existing material systems are now being sought. One of these areas to be revised is $\lambda \sim 2\text{ }\mu\text{m}$. Indium Phosphide (InP) is currently state of the art as the active medium. At the higher wavelength limit, InP loses a lot of its optical performance (e.g. $P < 3\text{ mW}$). Therefore, in this thesis the approach is investigated to further improve GaSb based lasers at their lower limit.

The Gallium Antimonide laser chips were successfully processed and built into laser systems. The properties of these laser systems show improvements in terms of output power and single mode behaviour compared to the previously common one Indium Phosphide-based laser systems. The targeted laser powers of $P_{DFB} > 5\text{--}10\text{ mW}$ or $P_{FP} > 30\text{ mW}$ were achieved. For this thesis the resulting laser diodes were then also tested for spectroscopic application. A very recent and very promising application is quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS). QEPAS uses the photoacoustic effect of gases. Acoustic waves are detected with a quartz tuning fork. As a result, very small measuring chambers with correspondingly small sample volumes can be realized. The new GaSb laser diodes are crucial because in photoacoustics the signal strength is proportional to the radiated light input.

Thanks to the high performance of the new GaSb laser, modern photoacoustic spectroscopy could be performed on relevant greenhouse gases and medically relevant gases (CO_2 , N_2O). Furthermore, comparative measurements on methane (1650 nm, 2300 nm, 3300 nm, 7900 nm) were carried out. Pure gases in the laboratory environment were used for the QEPAS measurements. In addition, a miniaturization of a QEPAS sensor was realized. For the first time, a quartz tuning fork was combined with the excitation source in a butterfly housing. This creates new possibilities for trace gas detection in mobile use. Here methane was measured at 1650 nm.

Publikationen und Partizipierungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Zeitschriften bzw. auf Tagungen veröffentlicht:

Journal-Artikel:

1. T. Milde, C. Assmann, A. Jimenez, M. Honsberg, J. O’Gorman, W. Schade and J. Sacher, „Single mode GaSb diode lasers for sensor applications in a long wavelength regime”, Appl. Opt. 56 (2017)
2. A. Jiménez, T. Milde, N. Staacke, C. Aßmann, G. Carpintero and J. Sacher, “Narrow-line external cavity diode laser micro-packaging in the NIR and MIR spectral range”, Appl. Phys. B 123:207 (2017)
3. T. Milde, M. Hoppe, H. Tatenguem, M. Mordmüller, J. O’Gorman, U. Willer, W. Schade and J. Sacher, „QEPAS sensor for breath analysis: a behavior of pressure”, Applied Optics, Vol. 57, No. 10 (2018)
4. T. Milde, M. Hoppe, H. Tatenguem, C. Aßmann, W. Schade and J. Sacher, „Comparison of the spectral excitation behavior of methane according to InP, GaSb, IC and QC Lasers as excitation source by sensor applications”, Applied Optics, Vol. 58, No. 10 (2019)
5. T. Milde, M. Hoppe, H. Tatenguem, H. Rohling, S. Schmidtman, M. Honsberg, W. Schade and J. Sacher, „QEPAS sensor in a butterfly package and its application“, Applied Optics, Vol. 60, No. 15 (2021)

Konferenz-Beiträge:

1. Tatenguem et al. „FPGA Design of an Effective and Compact Algorithm for Real-Time Monitoring of Peak Absorbance Area of Gases: The Methane (CH_4) Case Study“, LACSEA 2016
2. Sacher et al. „Miniature X-cavity diode laser for NIR/MIR spectral regime“, ESLW 2016
3. Jiménez et al. „Narrow-line diode laser packaging and integration in the NIR and MIR spectral range“, Photonics West 2017
4. Yazdandoust et al. „FPGA Locking to Acetylene (C_2H_2) Hyperfine Structure“, CLEO 2017
5. Milde et al. „Long Wavelength Single Mode GaSb Diode Lasers for Sensor Applications“, CLEO 2017
6. Yazdandoust et al. „An FPGA-Based Locking System for Acetylene Hyperfine Line“, Laser World 2017
7. Jiménez et al. „MEMS-based widely tunable external cavity diode laser“, ESLW 2017
8. Milde et al. „New NIR and MIR GaSb based Single Mode Diode Lasers for Sensor Application“, ESLW 2017

-
9. Yazdandoust et al. „A real-time multi-gases detection and concentration measurements based-on time-division multiplexed-lasers”, Photonics West 2018
 10. Milde et al. „New GasB-based single-mode diode lasers in the NIR and MIR spectral regime for sensor applications”, Photonics West 2018
 11. Yazdandoust et al. „An FPGA Based Algorithm to Study and Characterize Gas Mixtures: CH_4/CO_2 Case Study”, CLEO 2018
 12. Milde et al. „GaSb Diode Lasers for QEPAS-Sensor Applications“, CLEO 2018
 13. Tatenguem et al. „Gas Mixtures Characterization Using a Field Programmable Gate Array (FPGA): CO_2/O_2 Case Study“, LACSEA 2018
 14. Milde et al. „QEPAS Trace Gas Analysis of Methane and Water Vapor using an Interband Cascade Laser and an effective FPGA Algorithm“, LACSEA 2018
 15. Sacher et al. „Quantum Cascade Laser for TDLAS and QEPAS Gas Sensor“, FLAIR 2018
 16. Milde et al. „Interband Cascade Laser for Methane QEPAS-Sensor“, FLAIR 2018
 17. Tatenguem et al. „An FPGA-based QEPAS Setup for Automatic Gas Measurement and Tracking of Quartz Resonance Frequency“, FLAIR 2018
 18. Milde et al. „Comparison of the spectral excitation behavior of methane according to InP, IC and QC Lasers as excitation source by QEPAS“, Photonics West 2019
 19. Milde et al. „Methane excitation behavior as a comparison of InP, GaSb, IC and QC lasers excitation source by sensor applications “, CLEO 2019
 20. Tatenguem et al. „High Speed Measurements and Enhancement of QEPAS Sensitivity: Quartz Resonance Frequency Tracking“, CLEO 2019
 21. Hoppe et al. „Wide and fast mode-hop free MEMS tunable ECDL concept and realization in the NIR and MIR spectral regime“, Photonics West 2020
 22. Honsberg et al. „Realization of GaSb based DFB Lasers and Gain Chips for the 1.9 μm to 3 μm spectral regime for molecular spectroscopy“, Photonics West 2020
 23. Tatenguem et al. „A Real-Time and Portable Digital Lock-in Amplifier for Quartz Enhanced Photo-Acoustic Spectroscopy (QEPAS)“, Photonics West 2020
 24. Hoppe et al. „Innovative concept of tunable ECDLs based on MEMS in the NIR and MIR spectral regime“, CLEO 2020
 25. Tatenguem et al. „Miniaturized QEPAS Detector Concept for Methane“, CLEO 2020
 26. Milde et al. „A QEPAS Sensor in a Butterfly Package“, LACSEA 2020

-
27. Honsberg et al. „GaSb Lasers in the spectral regime from 1.9 μm to 3 μm for molecular spectroscopy“, LACSEA 2020
 28. Tatenguem et al. „Carbon Monoxide (CO) Detection based on a Miniaturized QEPAS Sensor“, LACSEA 2020
 29. Hoppe et al. „GaSb ECDL design for ultra-fast wavelength tuning in the MIR“, ESLW 2020
 30. Milde et al. „Compact detector unit based on the butterfly assembly for trace gas analysis“, Photonics West 2021
 31. Hoppe et al. „Optimized D-DFB laser diodes for the detection of trace gases in the MIR region“, CLEO 2021

Abschlussarbeiten:

1. Morten Hoppe, „Quarz-verstärkte photoakustische Spektroskopie an Atemgasen“, Masterarbeit, Technische Hochschule Mittelhessen 2018
2. Andreas Sacher, „FPGA controlled resonance analysis and locking algorithm of a crystal oscillator circuit“, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg 2019

Abkürzungsverzeichnis

In alphabetischer Sortierung:

Abkürzung	ausgeschrieben	in der Ursprungssprache
AFM	Rasterkraftmikroskopie	atomic force microscopy
Al_2O_3	Aluminiumoxid	
$AlAs$	Aluminiumarsenid	
AlN	Aluminiumnitrid	
AR	antireflektierend	
CAD	rechnerunterstütztes Konstruieren	computer-aided design
CAIBE	chemisch unterstütztes Ionenstrahlätzen	chemically assisted ion beam etching
cb	Leitungsband	conduction band
CH_4	Methan	
CO_2	Kohlenstoffdioxid	
CW	Dauerstrichbetrieb	continuous wave
DFB	Laser mit interner Rückreflexion	distributed feedback laser
FBR	Rückkopplungswiderstand	feedback-resistor
fcc	kubisch flächenzentriert	face centered cubic
FP	Fabry-Perot	
$GaAs$	Galliumarsenid	
GaN	Galliumnitrid	
$GaSb$	Galliumantimonid	
HF	Flusssäure / Fluorwasserstoffsäure	
Hfr	Hochfrequenz	
hh	schwere Löcher	heavy hole
HR	hochreflektierend	
ICL	Interbandkaskadenlaser	interband cascade laser
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma	inductively coupled plasma
In	Indium	
$InAs$	Indiumarsenid	
InN	Indiumnitrid	
InP	Indiumphosphid	
$InSb$	Indiumantimonid	
lh	leichte Löcher	light hole
MFC	Massendurchflussregler	mass flow controller
MIR	mittleres Infrarot	mid-infrared
MBE	Molekularstrahlepitaxie	molecular beam epitaxy
N_2O	Distickstoffmonoxid	
PAS	photoakustische Spektroskopie	
PCB	Leiterplatte	printed circuit board
QCL	Quantenkaskadenlaser	quantum cascade laser
QEPAS	quarz-verstärkte photoakustische Spektroskopie	quartz enhanced photoacoustic spectroscopy
QTF	Quarzstimmgabel	quartz tuning fork
QW	Potentialtopf	quantum well
RAM	Stör-Frequenzmodulation	residual amplitude modulation
RIE	Reaktives Ionen-Ätzen	reactive ion etching
RF	Resonanzfrequenz	

Abkürzung	ausgeschrieben	in der Ursprungssprache
SiO_2	Siliziumdioxid	
SMSR	Seitenmodenunterdrückungsverhältnis	side mode supression ratio
so	Abspaltung	split-off
Ta_2O_5	Tantal(V)-oxid / Tantalpentoxid	
UHV	Ultrahochvakuum	
VCSEL	Oberflächenemittierende Laser	vertical-cavity surface-emitting laser

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	6
2.1	Laser	6
2.1.1	Halbleiterlaser	6
2.1.2	Material- und Schichtsysteme	10
2.1.3	Laserparameter	15
2.1.4	Facettenbeschichtung	15
2.2	Spektroskopie	17
2.2.1	Photoakustischer Effekt	17
2.2.2	Quarzstimmgabel	22
2.2.3	QEPAS	28
3	Methoden	36
3.1	Methodik der Laserherstellung	36
3.2	On-beam bare QEPAS	41
4	Ergebnisse	46
4.1	Neuartige GaSb-Laser	46
4.1.1	Planung	46
4.1.2	Epitaxie und Frontend	56
4.1.3	Coating und Backend	61
4.1.4	Charakterisierung	68
4.2	QEPAS	70
4.2.1	QEPAS mit GaSb-Lasern	71
4.2.2	Vergleichende Methan-Messungen	78
4.3	Mikro-QEPAS	86
5	Zusammenfassung und Ausblick	90
A	Anhang	92
A.1	Literaturverzeichnis	92
A.2	Abbildungsverzeichnis	101
A.3	Tabellenverzeichnis	107
A.4	Danksagung	108
A.5	Eidesstattliche Erklärung	109

1 Einleitung

„Bewirkt ein Strahlenbündel, daß ein von ihm getroffenes Molekül die Energiemenge $h \cdot \nu$ in Form von Strahlung durch einen Elementarprozeß aufnimmt oder abgibt (Einstrahlung), so wird stets der Impuls $h \cdot \frac{\nu}{c}$ auf das Molekül übertragen, und zwar bei Energieaufnahme in der Fortpflanzungsrichtung des Bündels, bei Energieabgabe in der entgegengesetzten Richtung.“ Mit diesem Satz postulierte Albert Einstein 1917 die Existenz der stimulierten Emission, als er über die Impulserhaltung des „für uns noch so dunklen Vorgang der Emission und Absorption der Strahlung durch Materie“ publizierte [1]. Diese stimulierte Emission wurde 1928 von Rudolf Ladenburg [2] erstmals experimentell nachgewiesen und ist Grundlage sowie Voraussetzung für jeden Laser. Seit der Entwicklung des ersten Lasers, eines Rubinlasers von Theodore Maiman 1960 [3], wurde dessen Potential schnell erkannt und die Entwicklung vorangetrieben. Der Rubin wurde im Zuge der Weiterentwicklung des Lasers als Licht verstärkendes Material sowohl von anderen Festkörpern als auch von Gasen und Flüssigkeiten ersetzt [2-5].

Bereits 1962 berichtet Robert Hall über einen Laser mit der Halbleiterlegierung Galliumarsenid (GaAs) als aktivem Medium und dessen gepulsten Betrieb [6]. Weitere Forschungen ermöglichten dann 1970 zum ersten Mal den Betrieb eines Halbleiterlasers im Dauerstrichbetrieb (engl. Continuous wave, kurz CW) bei Raumtemperatur [7]. Bis heute ist das Konzept der Halbleiterlaser weiterentwickelt worden, so dass eine nahezu vollständige Abdeckung des Wellenlängenbereichs vom Ultraviolett ($\lambda \approx 250 \text{ nm}$) bis zum mittleren Infrarot ($\lambda \geq 10 \mu\text{m}$) besteht, siehe Abbildung 1. Dies ermöglichen verschiedene Materialkombinationen der Halbleiter der II-IV Hauptgruppe des Periodensystems. Unterschiedliche Konzepte wie Quantenpunkte, Kaskadierungen in der aktiven Schicht oder auch die Erzeugung höherer harmonischer Ordnungen machten diese Entwicklung möglich. So wurde ab 1995 die letzte größere Lücke ($3 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$) in der Wellenlängenabdeckung durch das Konzept des Interband Kaskaden Lasers von Rui Yang geschlossen [8].

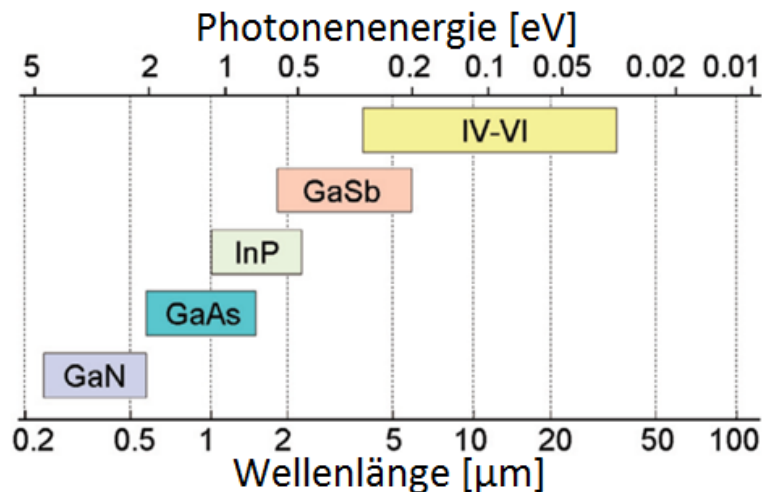


Abbildung 1: Übersicht der Halbleitermaterialien bezüglich der emittierten Wellenlänge bzw. Photonenenergie nach [9].

Die Anwendungsgebiete eines Halbleiterlasers erstrecken sich vom alltäglichen Gebrauch in Laserpointern oder CD-/DVD-/Blue-Ray Laufwerken über die Datenübertragung im Telekommunikationsbereich bis hin zur optischen Pumpe für Hochleistungslaser oder auch in Sensoren für die Detektion von Gasen und Festkörpern. Dieses breite Anwendungsspektrum und dessen spezifische Anforderungen machen die Entwicklung von hochspezialisierten Laserchips notwendig. So lassen sich heutzutage auch schon teure Gaschromatographen durch Lasermesssysteme ersetzen, die bei vergleichbarer Auflösung günstiger und einfacher bedienbar sind. Solche Messsysteme kommen in der Medizin zur Atemgasanalyse, in der Industrie zur Prozessüberwachung oder auch bei der Umweltüberwachung, z.B. beim Protokollieren von Treibhausgas-Emissionen, zum Einsatz. Bei der Atemgasanalyse und der Umweltüberwachung werden meist Laser verwendet, die nahes bis mittleres infrarotes (NIR bzw. MIR) Licht emittieren. Dies begründet sich durch die Tatsache, dass viele medizinisch und umwelttechnologisch bedeutende Gase (Wasserdampf, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, uvm.) ihre stärksten Absorptionsbanden in dieser Region haben [10].

Wie bereits erwähnt, ist eine nahezu vollständige Abdeckung des Spektrums von 250 nm bis 10 μm bereits erreicht worden. Hierdurch verschieben sich nun auch die Ziele der modernen Laserchip Forschung. Es werden jetzt Optimierungen an bestehenden Materialsystemen angestrebt, um die Laserkenngrößen (Leistung, Bandbreite, etc.) weiter zu verbessern. Einer dieser zu überarbeitenden Bereiche liegt bei $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$. Hier ist momentan Indiumphosphid (InP) als aktives Medium Stand der Technik. Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, überschneiden sich um 2 μm InP und Galliumantimonid (GaSb). Allerdings wurde hier InP bisher bevorzugt, da es durch die Blütezeit in der Telekommunikation Mitte der neunziger Jahre hinlänglich bekannt war und Halbleiterhersteller diese Materialkombination kostengünstig anbieten konnten. An der höherwelligen Grenze verliert InP stark an optischer Leistungsfähigkeit. Hier liefern schmalbandige Laser mit verteilter Rückreflexion (engl. distributed feedback laser, kurz DFB) auf InP-Basis (CW-fähig bei Normalbedingungen) in diesem Wellenlängenbereich nur eine optische Leistung $P \leq 3 \text{ mW}$ [11, 12]. Eine bessere Funktionalität mit höheren Leistungen wird immer wichtiger für den Anwender, da in vielen Einsatzgebieten die Leistung des Lasers als Faktor für den Informationsgewinn bzw. die Signal-Amplitude mit eingeht. Hier gibt es die Überlegung das Indiumphosphid durch Galliumantimonid zu ersetzen. Deshalb wird in dieser Arbeit der Ansatz untersucht, GaSb-basierte Laser an deren unterer Wellenlängengrenze weiter zu verbessern.

Die aus diesem Ansatz resultierenden Laser sollen dann auch im weiteren Verlauf der Arbeit an einer spektroskopischen Anwendung getestet werden. Eine recht junge und vielversprechende Anwendung ist die Quarz-verstärkte photoakustische Spektroskopie (engl. quartz enhanced photoacoustic spectroscopy, kurz QEPAS). Bei der QEPAS wird der photoakustische Effekt ausgenutzt, der erstmals 1880 von Alexander Graham Bell in Festkörpern nachgewiesen wurde [13]. Innerhalb kurzer Zeit wurde der photoakustische Effekt dann auch in Flüssigkeiten und Gasen nachgewiesen. 1938 belebte Viengerov die Photoakustik wieder, da nun geeignete Ausrüstung (Anregungsquellen, Mikrophone und Elektronik) zur Verfügung stand [14]. Die weiteren Entwicklungsschritte der photoakustischen Spektroskopie (PAS) erfolgten schließlich parallel zur Laserentwicklung, da die Anregungsquelle die limitierende Komponente war. Schließlich wurde 2002 von Anatoliy Kosterev und Frank Tittel das Mikrophon der klassischen photoakustischen Spektroskopie durch eine Quarzstimmgabel ersetzt [15]. Dadurch können sehr kleine Messkammern mit entsprechend kleinen Probenvolumina realisiert werden [16]. Wie im späteren Verlauf

dieser Arbeit gezeigt wird (siehe Kapitel 2.2.1), geht bei der QEPAS die Laserleistung linear in die Signalstärke mit ein [17]. Deshalb werden Laserleistungen $P_{DFB} > 5 - 10 \text{ mW}$ bzw. $P_{FP} > 30 \text{ mW}$ als Ziel angestrebt. Für die Erprobung der GaSb-Laser in der QEPAS muss solch ein Messplatz neu entworfen und am Standort Marburg aufgebaut werden. An diesem QEPAS-Aufbau sollen anschließend Gase im NIR- und MIR-Bereich vermessen werden und zusätzlich ein Miniaturisierungskonzept erarbeitet werden.

Im folgenden Kapitel werden für die Arbeit relevante theoretische Grundlagen behandelt. Zunächst werden die Grundlagen der Herstellung eines Lasers mit Blick auf den Halbleiterdiodenlaser betrachtet. In der zweiten Hälfte dieses Kapitel wird auf die für diese Arbeit nötigen spektroskopischen Grundlagen eingegangen.

In Kapitel 3 folgen die verwendeten Methoden, die für die Prozessierung des Lasermaterials und die Charakterisierung des fertigen Lasersystems benutzt worden sind. Desweiteren wird der QEPAS-Aufbau als spektroskopische Anwendung beschrieben.

Im vierten Kapitel werden dann die Ergebnisse bezüglich der Laserherstellung sowie auch der QEPAS-Anwendung beschrieben.

Abschließend werden in Kapitel 5 die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2 Grundlagen

Die Grundlagen für diese Arbeit können in zwei größere Themengebiete unterteilt werden. Im ersten Unterkapitel werden die Grundlagen der Laserherstellung behandelt. Hier wird in den einzelnen Unterabschnitten auf die Schritte der Halbleiterprozessierung zur Laserdiode und deren Charakterisierung eingegangen.

Das zweite große Unterkapitel der Grundlagen handelt von der photoakustischen Spektroskopie, für welche die Laserdioden konzipiert wurden.

2.1 Laser

Wie schon in der Einleitung erwähnt, gibt es verschiedene Arten von Lasern, die anhand ihres verstärkenden (engl. Gain) Mediums unterschieden werden können. Die beiden anderen Kernkomponenten eines Lasers sind der Spiegelresonator und die Elektronenpumpe. Das Lasermedium muss eine Besetzungsinversion bieten, das heißt, dass es einen angeregten Zustand im Medium gibt, in dem die Verweilzeit der Elektronen viel größer ist als die durchschnittliche Zeit, die benötigt wird, um eine stimulierte Emission zu erzeugen. Die Pumpe dient dazu, Elektronen in den Zustand mit der erhöhten Verweilzeit anzuregen oder in einen Zustand von dem aus das Elektron in diesen Zustand relaxieren kann. Der Resonator reflektiert die Photonen zwischen seinen Spiegeln. Zwischen den Resonatorspiegeln befindet sich das aktive Medium, welches die stimulierte Emission ermöglicht [19], indem den transmittierenden Photonen die Besetzungsinversion geboten wird. Diese Arbeit befasst sich mit Halbleitern auf Galliumantimonid-Basis, das als Gain-Medium verwendet wird. Die Beschichtungen der beiden Facetten des jeweiligen GaSb-Chips, die dann meist auch einen Teil des Resonators bilden, werden ebenfalls berechnet. Gepumpt werden Halbleiterlaser durch das Anlegen einer entsprechenden Spannung. Unterschieden werden Halbleiterlaser noch auf Grund der Bauform. Hier gibt es die Unterscheidung zwischen Oberflächenemittern (eng. vertical-cavity surface-emitting laser, kurz VCSEL) und Kantenemittern. Desweiteren werden Halbleiterlaser noch unterschieden in multimodige, breitbandige Fabry-Perot-Laserdioden und Laserdioden mit eingeätztem Wellenlängen-selektivem Gitter [20]. Fabry-Perot-Laserdioden werden später meist in einem Lasersystem mit externem Resonator verbaut, so dass die Wellenlänge über einen großen Bereich abgestimmt werden kann. Laserdioden mit eingeätzten Gitter gehören in die Gruppe der Laser mit verteilter Rückkopplung (engl. Distributed Feedback, kurz DFB). Die Besonderheit an dieser Lasergruppe ist, dass durch ein in den Wellenleiter eingeätztes Gitter Strahlung zurückreflektiert wird und so den Laser auf eine Mode stabilisiert. In den folgenden Unterkapiteln werden die Grundlagen der Halbleitermaterialien und wie sie als Gain-Medium verwendet werden beschrieben. Desweiteren werden die Prozessschritte der Herstellung bis hin zum einsatzbereiten Lasersystem erläutert [21].

2.1.1 Halbleiterlaser

Zunächst werden in diesem Kapitel grundlegende Begriffe und Gleichungen diskutiert, die für die Beschreibung der Ladungsträger und Photonen im Halbleiterlaser essentiell sind [4, 22]. Desweiteren werden typische Kennlinien [18] sowie Variablen und materialspezifische Konstanten des Galliumantimonids [23] dargestellt. In Abbildung 2 ist zunächst ein Modell eines Halbleiterlasers abgebildet.

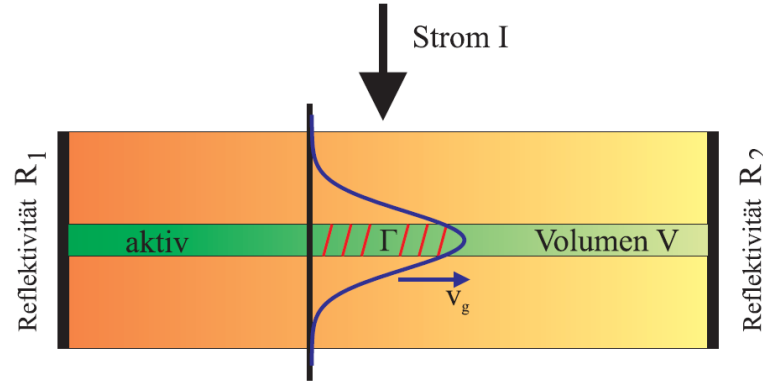


Abbildung 2: Modell-Darstellung eines Halbleiterlasers mit den Facettenreflektivitäten R_1 und R_2 , dem Lasermedium und der elektrischen (Strom-) Pumpe [5].

In dieser Darstellung wird ein Halbleiterlaser gezeigt, der mit dem Strom I gepumpt wird und die Facettenreflektivitäten R_1 und R_2 besitzt. Die Gain-Schicht ist in Grün dargestellt. Ange deutet in Blau ist die Lichtmode mit der Photonenenergie $E = h \cdot \nu$ mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Lichtfrequenz ν . Die Mode propagiert mit der Gruppengeschwindigkeit v_g durch das Lasermedium. Ihr prozentualer Überlapp (rot schraffiert) mit den Ladungsträgern im aktiven Bereich mit Volumen V wird mit Γ bezeichnet. Bei der stimulierten Emission wird durch die Rekombination eines Elektrons mit einem Loch ein Photon mit der Energie $E = h \cdot \nu$ erzeugt, welches dieselben optischen Eigenschaften (z.B. Phase und Vektor) besitzt wie das Photon, das die stimulierte Emission hervorgerufen hat. Um monochromatisches Licht emittieren zu können, benötigt das Gain-Medium die Besetzungsinversion. Dies kann durch die Übergangsgleichung $R = R_{EM} - R_{ABS}$ ausgedrückt werden, mit der Nettorate der Emission R_{EM} bzw. der Absorption R_{ABS} . Gilt $R > 0$, so ist die Besetzungsinversion gegeben. Auf Grund der Proportionalität der Übergangsrate zur Verstärkung g , gilt ebenso für $R > 0$ auch $g > 0$. Werden interne Verluste α_{in} , z.B. thermische Verluste, und die Verluste α_f durch die Auskopplung der Photonen durch die Facetten von der modalen Verstärkung Γ_g ausgeglichen, so ist die Laserschwelle des Mediums erreicht. Bei einer größeren Verstärkung Γ_g als der Verstärkung an der Laserschwelle $\Gamma_{g_{th}}$ wird der Laser-Betrieb aufgenommen [4]. Es folgt:

$$\Gamma_{g_{th}} = \alpha_{in} + \alpha_f \quad (1)$$

Die grundlegende Beschreibung von elektrisch gepumpten Halbleiterlasern erfolgt über die Ladungsträgerratengleichung und die Ratengleichung für die Photonen. Hierbei wird jeweils die zeitliche Veränderung der jeweiligen Dichten betrachtet. Für die Elektronendichte ρ_{e-} gilt [22]:

$$\frac{d\rho_{e-}}{dt} = \frac{\eta_{in} \cdot I}{q \cdot V} - \frac{\rho_{e-}}{\tau} - v_g \cdot g \cdot \rho_{ph} \quad (2)$$

Hier ist η_{in} die interne Quanteneffizienz, die definiert wird als der Anteil des Pumpstroms, der in den aktiven Schichten für den Laserbetrieb verwendet wird. Auf Grund von diversen Verlusten gilt im Allgemeinen $\eta_{in} < 1$. Die Elementarladung fließt mit dem q -Term in die Elektronendichte mit ein, V ist

wiederum das betrachtete Volumen, $\bar{\tau}$ ist die mittlere Lebensdauer der Elektronen im jeweiligen Zustand, v_g ist die Gruppengeschwindigkeit, g die optische Verstärkung und ρ_{ph} ist die Photonendichte. In dieser Ratengleichung (Gl. 2) werden dem Ladungsträger-Gewinn durch den Pumpstrom ($\frac{\eta_{in} \cdot I}{q \cdot V}$) die beabsichtigten und ungewollten Verluste abgezogen. Der mittlere Term ($\frac{\rho_{e-}}{\bar{\tau}}$) fasst hier die ungewollten Verluste mit Hilfe der mittleren Lebensdauer zusammen. Mögliche ungewünschte Verluste sind beispielsweise hervorgerufen durch spontane Emission oder den Auger Effekt. Der letzte Term ($v_g \cdot g \cdot \rho_{ph}$) beschreibt die gewünschten Verluste durch die stimulierte Emission für den Laserbetrieb.

Die Ratengleichung für die Photonen ist vergleichbar aufgebaut [22]:

$$\frac{d\rho_{ph}}{dt} = \Gamma \cdot v_g \cdot g \cdot \rho_{ph} + \Gamma \cdot \beta_{sp} \cdot R_{sp} - v_g \cdot (\alpha_{in} + \alpha_f) \cdot \rho_{ph} \quad (3)$$

Hier ist Γ der prozentuale Überlapp (vgl. Abbildung 2), β_{sp} der prozentuale Anteil der spontanen Emission der in die Mode koppelt, R_{sp} die Rate der spontanen Emission sowie α_{in} und α_f die internen Verluste bzw. die Verluste an den Facetten. Die gewollten Verluste aus Gleichung 2 fließen hier gewichtet als Quellterm ($\Gamma \cdot v_g \cdot g \cdot \rho_{ph}$) der Photonen mit ein. Ein weiterer Quellterm ($\Gamma \cdot \beta_{sp} \cdot R_{sp}$) ist der Beitrag durch die spontane Emission, die in die Mode koppelt. Verluste in der Photonenkonzentration erfolgen durch die bereits beschriebenen Verluste ($v_g \cdot (\alpha_{in} + \alpha_f) \cdot \rho_{ph}$).

Werden nun Lösungen sowohl von Gleichung 2 als auch von Gleichung 3 bestimmt, wird die Photonendichte mit der mittleren Energie eines Photons zur Gesamtleistung erweitert und wird die Photonverlustrate beim Auskoppeln aus dem optischen Resonator betrachtet, so folgt für die Stromstärke I (für $I > I_{th}$) eine lineare Abhängigkeit zur emittierten Laserleistung [22]:

$$P = \frac{\eta_{ex} \cdot h \cdot \nu}{q} \cdot (I - I_{th}) \quad (4)$$

Hier ist I_{th} die Schwellstromstärke und η_{ex} die externe Quanteneffizienz, die das Verhältnis der aus dem optischen Resonator ausgekoppelten Photonen zu den durch den Pumpstrom injizierten Elektronen angibt:

$$\eta_{ex} = \eta_{in} \cdot \frac{\alpha_f}{\alpha_{in} + \alpha_f} \quad (5)$$

Durch Gleichung 4 kann sowohl die Schwellstromstärke I_{th} als auch der Verlauf der Ausgangsleistung P berechnet werden. Die Leistung P ist demnach im Idealfall, also ohne Berücksichtigung zu hoher Erwärmung, proportional zur Stromstärke [24]. Ab einer vom Laserchip abhängigen Stromstärke müssen Erwärmungseffekte mit berücksichtigt werden, wodurch das sogenannte thermische Überrollen verursacht wird. Dies ist als Teil der schematischen P-I-Kennlinie in Abbildung 3 dargestellt.

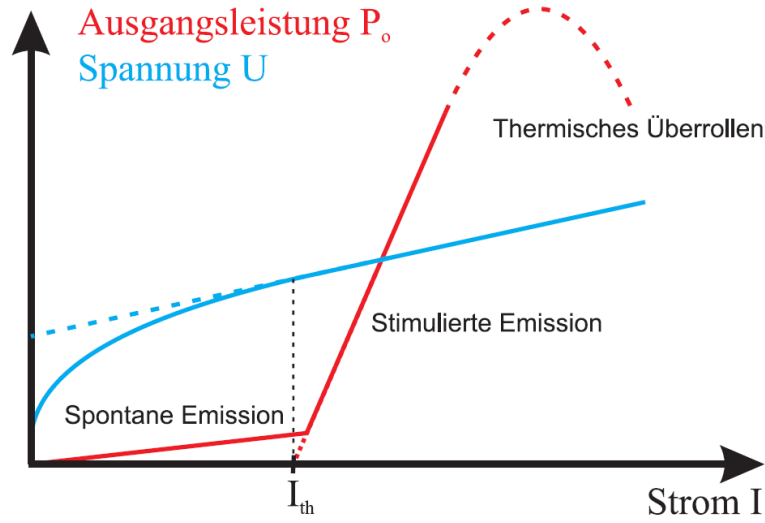


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Laserkennlinien. Die P-I-Kennlinie ist in Rot dargestellt mit dem Parameter des Schwellstroms I_{th} und den drei möglichen Phasen: Die spontane Emission ($I < I_{th}$), die stimulierte Emission ($I > I_{th}$) und das thermische Überrollen. Die U-I-Kennlinie ist in Blau dargestellt [5].

Neben der Leistungskennlinie ist in Abbildung 3 auch noch die U-I-Kennlinie eingezeichnet. Auch bei der U-I-Kennlinie wird in die Bereiche unterhalb und oberhalb des Schwellstroms I_{th} unterschieden. Unterhalb des Schwellstroms ($I < I_{th}$) verhält sich die Laserdiode wie eine „normale“ Diode nach der Shockley-Gleichung [25]:

$$I = I_{Sp} \cdot e^{\frac{q \cdot U}{k_B \cdot T}} \quad (6)$$

Hier ist I_{Sp} der Sperrstrom, q ist wiederum die Elementarladung, U ist die angelegte Spannung, k_B ist die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Steigt die Stromstärke über die Schwellstromstärke, wird der Verlauf der Kennlinie annähernd linear, wie auch in Abbildung 3 zu sehen ist. Die Linearität wird mit dem Steigungsparameter R_S dargestellt ($U = R_S \cdot I$). Hier ist R_S der Serienwiderstand, den die Diode darstellt und in den die Widerstände der Grenzflächen und die Kontaktwiderstände mit einfließen. Dieser Parameter ist im Allgemeinen temperaturabhängig, da durch erhöhten Stromfluss auch der Eintrag der Joule'schen Wärme steigt. Hierdurch wird vor allem beim Anlegen höherer Stromstärken die Linearität gebrochen. Die angelegte Spannung ist bei fließendem Strom näherungsweise proportional zur Bandlückenenergie E_g [5]:

$$U = \frac{E_g}{q} \quad (7)$$

2.1.2 Material- und Schichtsysteme

Die in dieser Arbeit verwendeten Laserdioden basieren auf dem Galliumantimonid (GaSb) Materialsystem. Desweiteren werden noch im Laufe des Herstellungsprozesses sowohl Aluminiumarsenid (AlAs) als auch Indium (In) verwendet. Alle hier genannten Materialien bestehen aus Elementen der III. oder V. Hauptgruppe des Periodensystems. Die daraus gebildeten binären Mischungshalbleiter werden auch III – V Halbleiter genannt. Sowohl Galliumantimonid als auch die anderen verwendeten Materialien sowie deren sämtliche ternäre, quaternäre und quinäre Kombinationen kristallisieren in der Zinkblendestruktur mit kovalent-ionischem Bindungscharakter [5]. Die Zinkblendestruktur ist in Abbildung 4 dargestellt [26]. Im Gegensatz hierzu steht die hexagonale Wurtzit-Struktur, in die Nitrid-Verbindungen (AlN, GaN, InN) kristallisieren.

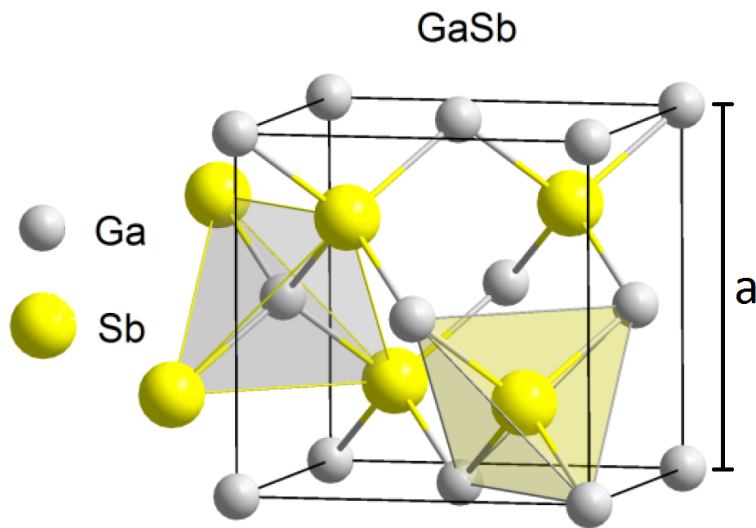


Abbildung 4: Kubisch flächenzentrierte (fcc) Zinkblendestruktur für GaSb mit grauen Gallium- und gelben Antimon-Atomen sowie der Gitterkonstante a [26].

Wenn einzelne Atome sich zu einem Festkörper vereinigen, koppeln deren Wellenfunktionen, so dass die diskreten Energieniveaus der Einzelatome in die verbreiterten Energiebänder der Festkörper übergehen. Anhand der Energiebandkonfiguration, welche aus einer Vielzahl quasi-kontinuierlicher Energiezustände aufgebaut ist, lassen sich deren elektrische Eigenschaften beschreiben. Festkörper werden in elektrische Leiter und Isolatoren unterschieden, ausgehend von ihrer Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkt ($T = 0\text{ K}$). Besitzt ein Material bei 0 K Ladungsträger, also freie Elektronen im Leitungsband, so ist dieses elektrisch leitend. Im Gegensatz zum Leiter hat der Isolator keine Ladungsträger im Leitungsband. Ein Isolator besitzt eine Lücke zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband. Diese Bandlücke wird durch den energetischen Abstand (Bandlückenenergie E_g) des höchsten besetzten Zustands zum niedrigsten unbesetzten Zustand definiert. Diese E_g muss überwunden werden, um einen Isolator leitend zu machen. Geht man von absolut Null zu höheren Temperaturen, so verringert sich meist die Bandlückenenergie. Ausnahmen wären z.B. Materialien, die in der Diamantstruktur kristallisieren. Die Verringerung der E_g ist hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon Wechselwirkungen zu erklären, welche zu einer relativen Positionsverschiebung von Valenz- und Leitungsband

führt. Diese Temperaturabhängigkeit wird mit der Varshni-Formel beschrieben [27]:

$$E_g(T) = E_g(T = 0K) - \alpha_V \cdot \frac{T^2}{T + \beta_V} \quad (8)$$

Hier ist $E_g(T)$ die temperaturabhängige Bandlückenenergie, α_V und β_V die Varshni-Parameter sowie T die Temperatur. Für Galliumantimonid sind $E_g(T = 0K) = 0,811 \text{ eV}$, $\alpha_V = 0,453 \frac{\text{meV}}{\text{K}}$ und $\beta_V = 186 \text{ K}$ [23, 28]. Durch die Verringerung der E_g können dann einzelne Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über die nun schmale Bandlücke in das Leitungsband gehoben werden. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch die thermische Energie der Elektronen noch erhöht. Diese Elektronen können hier zur Elektronenleitung beitragen, so wie die nun unbesetzten Zustände im Valenzband (Löcher) zur Löcherleitung. Somit wird der ursprüngliche Isolator zum (schwachen) Leiter. Diese Isolatoren mit ausgeprägter Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie werden Halbleiter genannt. Bei der erwähnten Gruppe der III – V Halbleiter und deren Verbindungen ist die Bandlücke $E_g \approx 3 \text{ eV}$.

Für die weitere Beschreibung der Energiebandstrukturen der Halbleiterverbindungen und deren elektronischer Übergänge wird nun in den \vec{k} -Raum übergegangen. Der Vorteil ist, dass im \vec{k} -Raum eine Periodizität bzgl. der elektronischen Wellenvektoren \vec{k} vorliegt und sich somit die Brillouin-Zone periodisch wiederholt [29]. Die erste Brillouin-Zone, also die primitive Wigner-Seitz-Zelle, ist in Abbildung 5 für ein fcc-Gitter des Ortsraumes dargestellt.

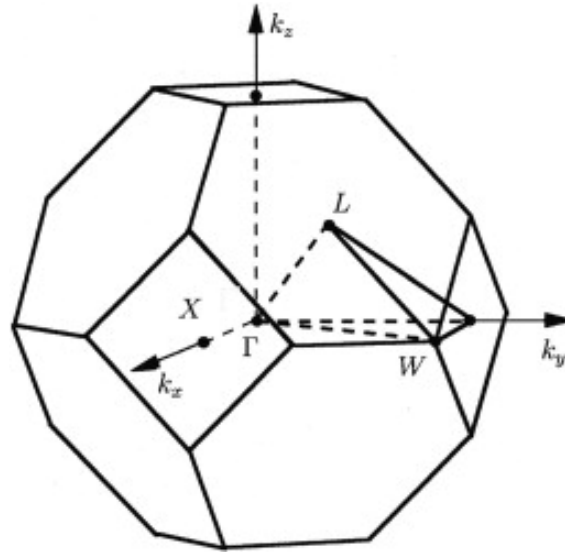


Abbildung 5: Brillouin-Zone eines kubischen, flächenzentrierten (fcc) Gitters (gekürzter Oktaeder) mit Punkten hoher Symmetrie: $\Gamma = (0, 0, 0)$; $X = (1, 0, 0)$; $L = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [29].

Der Nullpunkt oder auch das Zentrum der Brillouin-Zone wird als Γ -Punkt bezeichnet. Weitere wichtige hochsymmetrische Punkte des fcc-Gitters sind die Durchstoßpunkte in X -Richtung (X -Punkt: $(1, 0, 0)$) und in L -Richtung (L -Punkt: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$) [29]. Diese Punkte sind ebenfalls in Abbildung 5 eingezeichnet.

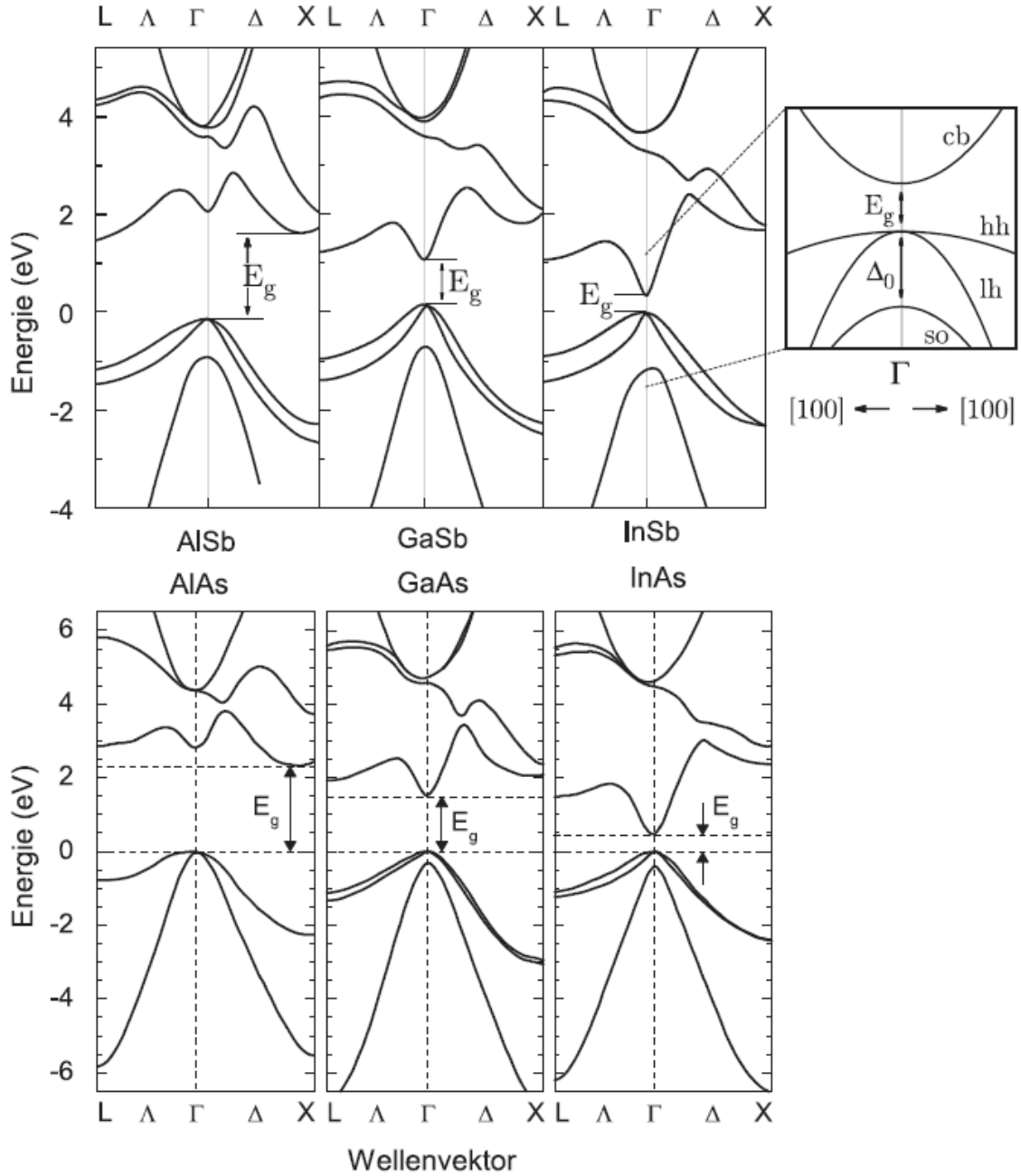


Abbildung 6: Berechnete Bandstrukturen verwendeter binärer Halbleiter bei $T = 0\text{ K}$ in den Richtungen $\vec{\Gamma L}$ und $\vec{\Gamma X}$ der ersten Brillouin-Zone [30].

Die simulierten Energiebandstrukturen der für diese Arbeit verwendeten Halbleiterverbindungen sind in Abbildung 6 zu sehen [30]. Für Indiumantimonid (InSb) ist beispielhaft ein schematischer Verlauf um den Γ -Punkt vergrößert dargestellt. Das Leitungsband (engl. conduction band, kurz cb) wird wie bereits beschrieben von der Bandlücke der Breite E_g vom Valenzband getrennt. Das Valenzband ist hier dargestellt unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung, so dass einzelne Bänder für die

leichten (engl. light hole, kurz lh), schweren (engl. heavy hole, kurz hh) und abgespaltene (engl. split-off, kurz so) Löcher unterschieden werden. Hier muss angemerkt werden, dass die durch die Herstellung in Mehrschichtsystemen (engl. Multilayer) verursachten Verspannungen im Halbleiterlaser die Entartung für lh und hh im Allgemeinen aufheben, d.h. in der späteren Anwendung unerheblich sind.

Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, liegen das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes bei den rechten vier binären Halbleitern (GaAs, GaSb, InAs, InSb) direkt übereinander und diese werden deshalb direkte Halbleiter genannt. Bei direkten Halbleitern ist bei elektronischen Übergängen kein Impulsübertrag notwendig [31]. Ein beim elektronischen Übergang, sowohl Emission als auch Absorption, beteiligtes Photon hat die Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad (9)$$

AlAs und AlSb sind dagegen indirekte Halbleiter, da das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes bei unterschiedlichen Impulsen liegen. Allerdings sind die Wahrscheinlichkeiten für die indirekten Übergänge erheblich geringer, da es sich hier um einen Phonon-vermittelten Übergang handelt, da andernfalls die Impulserhaltung verletzt wäre [32].

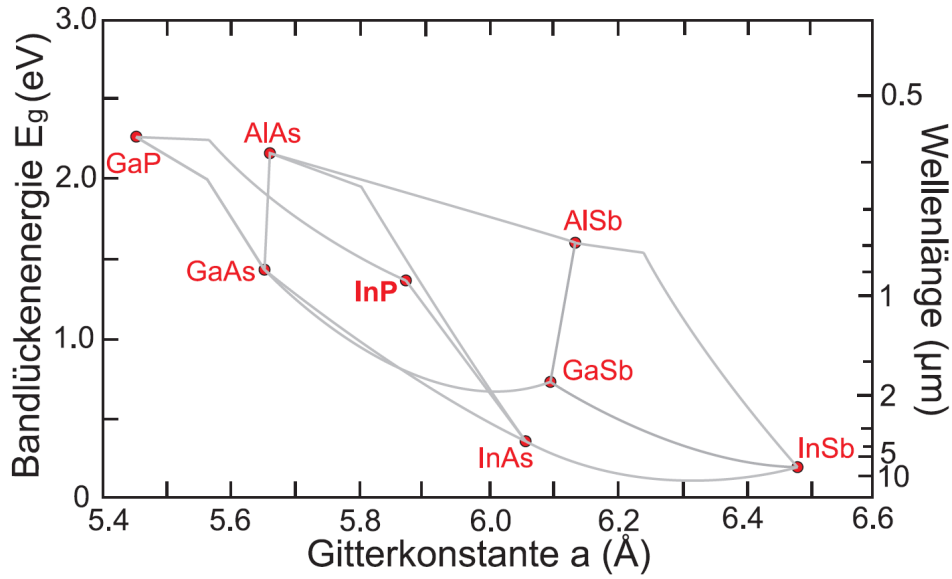


Abbildung 7: Darstellung der Bandlückenenergie E_g bzw. der Wellenlänge (nach Gleichung 9) gegen die Gitterkonstante für binäre Halbleiter bei $T = 300$ K [5, 33].

Die Übergangswahrscheinlichkeit sowohl der Emission als auch der Absorption pro Zeiteinheit kann mit Fermis goldener Regel in erster störungstheoretischer Näherung bestimmt werden. Allerdings wird hierfür das entsprechende Matrixelement des Störoperators H benötigt [34]:

$$\chi_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho(E_f) \cdot |H'_{fi}|^2 \equiv \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle f | H'_{fi} | i \rangle|^2 \cdot \rho(E_f) \quad (10)$$

Hier ist $\chi_{i \rightarrow f}$ die Übergangsrate, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, $\rho(E_f)$ die Zustandsdichte bei der Energie E_f , H'_{fi} das zugehörige Matrixelement des Störoperators H' für den Übergang von Zustand i in den Zustand f . Selbiges kann auch in der Dirac bzw. Bra-Ket Schreibweise $\langle f | H'_{fi} | i \rangle$ ausgedrückt werden.

Die Bandlückenenergien E_g solcher binärer Halbleiterverbindungen sind gegen die Gitterkonstante a in Abbildung 7 aufgetragen. Die Gitterkonstante kann mit Hilfe der Vegard'schen Regel bestimmt werden. Für einen binären Mischkristall gilt [35]:

$$a_{AB} = x_A \cdot a_A + (1 - x_A) \cdot a_B \quad (11)$$

Hier ist x_A der prozentuale Anteil von Material A , a_A die Gitterkonstante von Material A , a_B die Gitterkonstante von Material B und a_{AB} die resultierende Gitterkonstante für den Mischkristall. Mit der Verwendung des nichtlinearen oder Beugungsparameters (engl. Bowing Parameter) kann die Bandlückenenergie auch für ternäre, quaternäre und quinäre Materialkombinationen bestimmt werden. Diese möglichen Kombinationen sind in Abbildung 7 mit den grauen Linien dargestellt. Der Bowing Parameter ist ein Maß für die Änderung des Kristallpotentials mit der Legierungszusammensetzung und wird definiert über die vierfache Standardabweichung von E_0 von der Linearität bei einer äquimolaren Konzentration bei bestimmter Zusammensetzung der binären Materialkombination [23].

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Bandlückenenergie ist, einzelne Halbleiterschichten/Potentialtöpfe zu realisieren (Nobelpreis für Physik 2000 an H. Krömer und Z. Alferov). Hierbei wird die Wellenlänge des späteren Lasers stärker beeinflusst von der Dicke des Potentialtopfes und damit des aktiven Mediums als von der eigentlichen Bandlücke des verwendeten Materials [36]. Produziert man mehrere Potentialtöpfe (engl. quantum well, kurz QW) und Barrieren in der Größenordnung um 10 nm, wird diese periodische Struktur als Übergitter bezeichnet. Die Gitterperiode ist in dieser Größenordnung immer kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen und größer als die Gitterkonstante der kristallinen Struktur. Die Gitterkonstante der Potentialtöpfe ist dann auch größer als die Brillouin-Zone des ursprünglichen Materials. Hierdurch folgt nun, dass die ursprüngliche Brillouin-Zone in eine Reihe von Minizonen unterteilt werden kann, wodurch schmale erlaubte Teil- oder Minibänder E_1, E_2, \dots entstehen, welche wiederum durch verbotene Bereiche auf Grund einer stark gestörten Energie-Wellenvektorbeziehung für die Leitungselektronen voneinander getrennt sind [37, 38]. Mit diesem Prozess kann die Bandlückenenergie vergrößert werden, indem der Halbleiterpotentialtopf bei gleichbleibender Zusammensetzung dünner produziert wird [39]. Mit diesen Potentialtöpfen kann auch die in Kapitel 2.1.1 eingeführte Laserschwelle beeinflusst werden. So konnte nachgewiesen werden, dass eine Erhöhung der Anzahl an Potentialtöpfen eine Verringerung des Schwellstroms bei erhöhter Spannung mit sich führt [40]. Hier müssen allerdings auch die Eigenschaften des späteren Laserchips berücksichtigt werden. Die optimale Anzahl an Potentialtöpfen bezüglich eines minimalen Schwellstroms hängt in der Theorie von den internen Verlusten der Laserdioden ab [41]. Bei Dioden mit wenigen Verlusten (Fabry-Perot Dioden) sollte ein Potentialtopf, bei Dioden mit höheren internen Verlusten ($\alpha \sim 20 \text{ cm}^{-1}$, DFB Dioden, vgl Kapitel 4.1.1) sollten zwei bis drei Potentialtöpfe einen minimalen Schwellstrom hervorbringen [41]. Auch dünnere Potentialtöpfe lassen die Laserschwelle zu niedrigeren Stromstärken schieben. Interessant werden diese Eigenschaften

dadurch, dass durch einen verringerten Schwellstrom der Laserchip über einen größeren Strombereich benutzt werden kann. Bei annähernd gleichbleibenden Verstärkungen kann die Laserdiode nun mit höherer Leistung betrieben werden, bevor das thermische Überrollen eintritt oder der Laser sogar zerstört wird. Der Vollständigkeit halber soll hier auch erwähnt sein, dass durch das Einbringen von Verspannungen an den Schichtgrenzen des Halbleiterpotentialtopfs ebenfalls die Laserschwelle verringert werden kann [42].

2.1.3 Laserparameter

Für die Verwendung der Laser in der Spektroskopie ist bei vielen Spektroskopiearten eine gewisse Wellenlängenvariation unerlässlich. Für diese Anwendungen sind Dioden-basierte Lasersysteme wie geschaffenen. Systeme mit externem Resonator in Littman- oder Littrow-Anordnung können durch Variation des Gitterwinkels eine Wellenlängenänderung bewirken. Auch für Laser mit in den Diodenwellenleiter geätztem Gitter (DFB-Laser) kann eine Wellenlängenvariation erreicht werden. Beim DFB-Laser wird die Emissionswellenlänge mit der Bragg-Wellenlänge λ_B definiert, die vom eingeätzten Gitter in die aktive Zone zurückreflektiert wird und die Laserdiode auf diese Wellenlänge stabilisiert [43, 44]:

$$\lambda_B = \frac{2 \cdot n \cdot \Lambda_{GP}}{m} \quad (12)$$

Hier ist n der effektiv geltende Brechungsindex der aktiven Laserschicht bei Laserbetrieb im Bezug auf die Wellenlänge der dominierenden Lasermode und der lokalen Aufheizung in der aktiven Laserschicht, Λ_{GP} ist die Gitterperiode des DFB-Gitters und m ist die Brechungsordnung. Für DFB-Laser gilt im Allgemeinen $m = 1$. Der Brechungsindex n kann allerdings auch definiert werden über die relative Permittivität ϵ_r und die relative Permeabilität μ_r [45]:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r} \quad (13)$$

Sowohl ϵ_r als auch μ_r sind aber unter anderem auch temperaturabhängig [46, 47]. Durch die direkte Variation der Temperatur oder auch indirekt über die durch den Strom verursachte Joulesche Wärme kann man also den Brechungsindex beeinflussen und somit eine Wellenlängenvariation hervorrufen.

2.1.4 Facettenbeschichtung

Damit die neuen Galliumantimonid-Laserdioden auch verwendet werden können, müssen die Facetten des Wellenleiters meistens noch beschichtet werden. Die Beschichtung (engl. Coating) wird benötigt, da die Differenz der Brechungsindizes beim Übergang vom Wellenleiter zur Luft oftmals zu groß ist. Mit einem passenden Coating können die Transmissionseigenschaften an diesem Übergang entsprechend der Nutzungsanforderungen eingestellt werden. Man unterscheidet hier grob in hochreflektierende (HR) und antireflektierende (AR) Coatings. Die feinere Unterscheidung erfolgt mit Hilfe der prozentualen Transmission oder Reflexion eines Lichtstrahls der jeweiligen Wellenlänge. Der Reflexionsgrad eines Übergangs kann für eine AR-Beschichtung verringert werden, indem eine destruktive Interferenz für den reflektierten Strahl erreicht wird. Für einen Übergang zwischen zwei Medien gilt nach der Fresnel-Formel für Reflexion

bei senkrechtem Einfall [48]:

$$R = \frac{(n_T - n_E^2)^2}{(n_T + n_E^2)^2} \quad (14)$$

Hier ist R der Reflexionsgrad, n_T der Brechungsindex des Materials in das transmittiert wird und n_E der Brechungsindex des Materials von dem emittiert wird. Soll die Reflexion auf Null gesetzt werden, muss $n_T = \sqrt{n_E}$ gelten. Für einen doppelten Übergang also von einem Medium durch eine Zwischenschicht in ein anderes Medium, wie es für Lasermedien mit Coating ist, gilt [49]:

$$n_Z = \sqrt{n_E \cdot n_T} \quad (15)$$

Hier ist n_Z der Brechungsindex der Zwischenschicht [49]. Da im Allgemeinen in die Umgebungsluft emittiert wird, gilt $n_T = n_{Luft} \sim 1$. Somit gilt für den Übergang vom Laserwellenleiter in die Umgebungsluft für eine minimale Reflexion, dass der Brechungsindex der Beschichtung der Wurzel des Brechungsindex des Wellenleiters entsprechen sollte ($n_Z = \sqrt{n_E}$). Für die umgekehrte Betrachtung, dass die Reflexion Eins bzw. möglichst groß wird, muss theoretisch entweder $n_E = 0$ oder $n_E \gg n_T$ gelten.

Aus der Betrachtung der Interferenz können nun aus der Definition des Gangunterschieds Δ des Lichtstrahls die jeweiligen Schichtdicken bestimmt werden [20]:

$$\Delta = \frac{\lambda}{2} \cdot k = 2 \cdot d \cdot n_Z \iff d = \frac{k \cdot \lambda}{4 \cdot n_Z} \quad (16)$$

Hier ist λ die Wellenlänge des Lichts, k die Periodizität der Beschichtung und d die jeweilige Schichtdicke.

Für den Spezialfall einer möglichst dünnen Beschichtung, also einer Einzelschicht ($k = 1$), folgt:

$$d = \frac{\lambda}{4 \cdot n_Z} \quad (17)$$

Man kann die Transmissivität der Beschichtung auch variieren, indem man von dem Viertel der Wellenlänge abweicht oder auch Mehrschichtsysteme (engl. Multilayer) verwendet. Für HR-Beschichtungen werden meist Multilayer aus zwei alternierenden Schichten eingesetzt. Diese Schichtpaare bestehen aus einem hoch und einem niedrig brechendem Material, um die konstruktiven Interferenzeigenschaften beim Schichtwechsel auszunutzen.

2.2 Spektroskopie

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt ein Anwendungsgebiet der hier entwickelten GaSb-Laser. Die Spektroskopie ermöglicht eine direkte Qualifizierung der Diodenlaser. In der quarz-verstärkten photoakustischen Spektroskopie wird der photoakustische Effekt ausgenutzt, der im folgenden Unterkapitel erläutert wird. Desweiteren werden die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Quarzstimmgabel beschrieben. Das Kapitel schließt mit der Darlegung der Grundlagen zur QEPAS und der allgemeinen QEPAS Formel ab.

2.2.1 Photoakustischer Effekt

Der photoakustische Effekt beschreibt die Erzeugung von Schallwellen durch die Relaxation angeregter Atome oder Moleküle in einen niedrigeren energetischen Zustand. Dieser Effekt wird überwiegend in der Gas Spektroskopie, vgl. Abbildung 8, ausgenutzt [50].

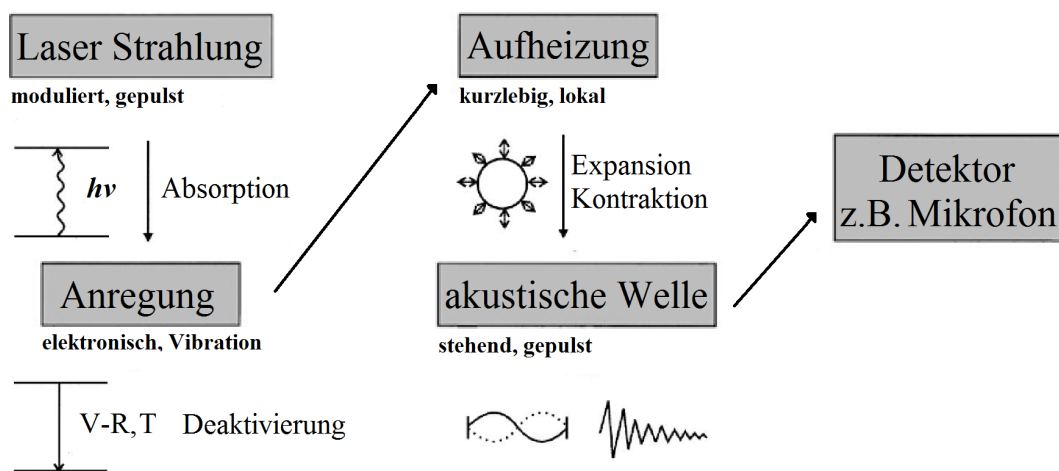


Abbildung 8: Schematische Darstellung des photoakustischen Effekts zur photoakustischen Spektroskopie nach [50].

Der photoakustische Effekt kann in zwei Teilbereiche gegliedert werden:

1. Ein Gasmolekül wird durch einen Laserstrahl angeregt. Das angeregte Molekül relaxiert, indem es die aufgenommene Energie durch Stöße mit anderen Molekülen und als Wärme an die Umgebung abgibt.
2. Erzeugung einer akustischen und thermischen Welle als Resultat der punktuellen Erwärmung und deren Ausbreitung. Bei modulierter Anregung bildet sich eine periodische Temperatur- und Druckvariation aus.

Sowohl die Schallwellen [51] als auch die Temperaturänderungen [52] können als Nachweis dieses Effekts detektiert werden. Nachweisverfahren die auf der Temperaturänderung des Gases beruhen werden allerdings der photothermischen Spektroskopie und nicht der photoakustischen zugeordnet.

Absorption

Der erste Schritt des photoakustischen Effekts ist die Anregung eines Moleküls durch die Absorption eines Photons. Die Energie des Photons muss dabei ungefähr der Energiedifferenz vom Grundzustand zu einem möglichen angeregten Zustand entsprechen. Für den einfachsten Fall, eine Zwei-Niveau-Struktur, folgt die Ratengleichung für den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Elektronen zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand [53]:

$$\frac{dN'}{dt} = (N - N') \cdot R - N' \cdot (R + A_{rad} + A_{nrad}) \quad (18)$$

Hier ist N die Elektronendichte des Grundzustands, N' die e^- -Dichte im angeregten Zustand, R ist die Anregungsrate der Elektronen durch Photonen, A_{rad} ist die Rate des strahlenden Zerfalls und A_{nrad} ist die Rate des nichtstrahlenden Zerfalls. Die Anregungsrate wiederum kann über die Photonenfluss Φ und den Wirkungsquerschnitt σ der Absorption definiert werden.

$$R = \Phi \cdot \sigma \quad (19)$$

Für Modulationsfrequenzen im Kilohertz-Bereich (oder kleiner), wie bei der QEPAS, geht $\frac{dN'}{dt}$ gegen 0 [54]. Außerdem kann in diesen Experimenten normalerweise von vergleichsweise schwächerer Lichtintensität ausgegangen werden, so dass man $N \gg N'$ annehmen kann und stimulierte Emission vernachlässigt werden kann. Wenn nun noch eine Lebensdauer τ des angeregten Zustandes definiert wird, folgt aus Gleichung 18 [55]:

$$N' = \frac{N \cdot R}{(A_{rad} + A_{nrad})} = \frac{N \cdot \Phi \cdot \sigma}{(A_{rad} + A_{nrad})} = N \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \tau \quad \text{mit } \tau = \frac{1}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (20)$$

Der Wärmeeintrag H ist gegeben durch die Elektronendichte im angeregten Zustand, die mittlere abgegebene thermische Energie eines nichtstrahlenden Zerfalls E' sowie die Lebensdauer des nichtstrahlenden Übergangs τ_{nrad} [56]:

$$H = \frac{N' \cdot E'}{\tau_{nrad}} \quad (21)$$

In dieser Arbeit wird infrarote Strahlung verwendet. Hier gilt, dass die nichtstrahlenden Übergänge ($10^{-6}\text{s} - 10^{-9}\text{s}$) eine viel kürzere Lebensdauer haben als die strahlenden Übergänge (10^{-3}s). Somit kann $\tau_{nrad} = \tau_{ges} = \tau$ angenommen werden [56]. Die an die Umgebung abgegebene thermische Energie des nichtstrahlenden Zerfalls E' pro Elektron muss auch der Energie zwischen dem angeregtem Zustand und dem Grundzustand ($E' = h \cdot \nu$) entsprechen. Fügt man nun noch N' aus Gleichung 20 in Gleichung 21 ein, erhält man den Ausdruck [53]:

$$H = \frac{N' \cdot h \cdot \nu}{\tau} = N \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot h \cdot \nu = \alpha \cdot I_0 \quad (22)$$

Hierdurch können nun zwei neue Größen definiert werden. Hier ist $I_0 = h \cdot \nu \cdot \Phi$ die einstrahlende Lichtintensität und $\alpha = \sigma \cdot N$ der Absorptionskoeffizient. Der Absorptionskoeffizient kann auch als Funktion der Gaskonzentration ausgedrückt werden:

$$\alpha = \sigma \cdot N = c_G \cdot N_{abs} \cdot \sigma \quad (23)$$

Hier ist c_G die relative Gaskonzentration in einem Gas der Teilchenzahl N_{abs} .

Schallwellenerzeugung

Der zweite Schritt des photoakustischen Effekts ist die Erzeugung von Schallwellen. Das theoretische Modell für die Photoakustik wurde von Philip Morse und Karl Ingard 1968 entwickelt [57]. Es basiert auf der Annahme, dass das Gas eine ideale Flüssigkeit (elastisch, beständig, gleichförmig) ist. Diese Flüssigkeit befindet sich in Ruhe abgesehen von den Bewegungen, die von Schallwellen verursacht werden. Diese Bewegungen werden als schwach angenommen, so dass nichtlineare Terme vernachlässigt werden können. Außerdem wird die Gravitation für den Druck und die Dichte vernachlässigt, wodurch beide im Gleichgewicht (Druck P_0 , Dichte ρ_0) gehalten werden. Durch dieses Gleichgewicht werden Druck und Dichte konstant gehalten. Dissipative Anteile der Geschwindigkeitsverteilung und Wärmediffusion werden ebenfalls in diesem Modell nicht berücksichtigt, könnten aber später als Störung wieder einfließen.

Durch die Relaxation der Moleküle werden die Dichte, der Druck und die Temperatur variiert und durch die modulierte Anregung der Moleküle schließlich Schallwellen erzeugt. Die Abweichung vom zuvor definierten Gleichgewichtsdruck P_0 kann definiert werden als $p = P - P_0$ mit dem momentanen Druck P . Weiter werden zur Beschreibung der Schallwellen die Gaszustandsgleichung (Gl. 24), die Navier-Stokes Gleichung (Gl. 25), die Wärmeleitung (Gl. 26) und die Kontinuitätsgleichung der Thermodynamik (Gl. 27) benötigt [56]:

$$\frac{p}{\rho} = \left(\frac{C_V}{C_P} - 1 \right) \cdot \frac{C_V}{M} \cdot T \quad (24)$$

$$\rho \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\text{grad } p(\vec{r}, t) \quad (25)$$

$$\frac{\rho \cdot C_V}{M} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + p \cdot \text{div } \vec{v} = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (26)$$

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} = \text{div } \vec{v} \quad (27)$$

Hier sind C_V und C_P die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen V bzw. Druck p , M ist die molare Masse des Gases, $v(r, t)$ ist die gerichtete Geschwindigkeit und Q ist die erzeugte Wärmedichte durch die nichtstrahlende Relaxation. Demgemäß wird die Schallwellenerzeugung durch die Temperatur T , den Druck p , die Dichte ρ und den Vektoren der Geschwindigkeit v bestimmt. Diese verknüpften Gleichungen mit mehreren Variablen können nicht in ihrer Allgemeinheit gelöst werden, weshalb weitere Vereinfachungen und Randbedingungen definiert werden müssen, um hier zu einer Lösung zu kommen. Dies sind im Speziellen, dass die Abweichungen T , p und ρ von T_0 , p_0 und ρ_0 meist sehr klein sind, hieraus folgt, dass v ebenfalls klein ist. Desweiteren ist die Flüssigkeit immer in Ruhe, falls keine Schallwelle präsent ist.

Nun wird Gleichung 24 in Gleichung 26 eingesetzt, um die Temperaturabhängigkeit zu eliminieren. Die erhaltene Formel wird substituiert mit der Gleichung 27 und die zeitliche Ableitung gebildet. Letztendlich wird noch Gleichung 25 eingefügt, so kann der Schalldruck p mit der Erzeugungsrate der Wärme $H = \frac{\partial Q}{\partial t}$ verknüpft werden [50, 53]:

$$\frac{\partial^2 p(r, t)}{\partial t^2} - c^2 \cdot \nabla^2 p(r, t) = (\gamma - 1) \cdot \frac{\partial H(r, t)}{\partial t} \quad (28)$$

Hier ist c die Schallgeschwindigkeit und $\gamma = \frac{C_V}{C_P}$ die adiabatische Gaskonstante. Die Gleichung 28 erinnert an die Formel zur Wellengleichung für den Druck p mit der Wärmequelle H . Diese Wellengleichungen werden üblicherweise für sinusförmige Modulationen im Frequenzraum gelöst. Hierfür wendet man die Fourier Transformation auf beiden Seiten der Wellengleichung an [58]:

$$(c^2 \cdot \nabla^2 + \omega^2) \cdot p(r, \omega) = (\gamma - 1) \cdot i \cdot \omega \cdot H(r, \omega) \quad (29)$$

Mit

$$p(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(r, \omega) \cdot e^{(-i \cdot \omega \cdot t)} d\omega \quad (30)$$

$$H(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(r, \omega) \cdot e^{(-i \cdot \omega \cdot t)} d\omega \quad (31)$$

Im Folgenden wird der Druck p als Summenfolge seiner möglichen Eigenmoden p_j mit den jeweiligen Amplituden A_j formuliert:

$$p(r, \omega) = \sum_j A_j(\omega) \cdot p_j(r) \quad (32)$$

Mit der Grundmode p_j als Lösung der homogenen Wellengleichung:

$$(c^2 \cdot \nabla^2 + \omega_j^2) \cdot p_j = 0 \quad (33)$$

Als Randbedingung muss für alle p_j gelten, dass der Gradient der Normalkomponente des Drucks an den Rändern, den Zellenwänden, verschwindet.

Um die Druckamplituden und damit die Physik innerhalb der photoakustischen Zelle zu erfassen, wird Gleichung 32 in Gleichung 29 eingesetzt. Dies kann nun nach A_j umgestellt werden und durch die Orthonormalität der Eigenfunktionen p_j (und deren komplex konjugierten Eigenfunktionen p_j^*) unter Annahme eines zylindrischen Zellenvolumens aufgelöst werden zu:

$$a_j(\omega) = \frac{-i \cdot \omega \cdot \alpha}{\omega_j^2 \cdot \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_j^2} - \frac{i \cdot \omega}{\omega_j \cdot Q_j}\right]} \cdot \frac{\gamma - 1}{V_0} \cdot \int p_j^* \cdot H dV \quad (34)$$

Nimmt man nun einen Laserstrahl an, der entlang der Achse dieses Zylinders strahlt, können nur radiale Eigenmoden angeregt werden [59]. Desweiteren wird dann der Wärmeeintrag über Gleichung 22

überführt in die einstrahlenden Lichtintensität I , die im Folgenden als konstant betrachtet werden kann. Bei einer genäherten Übereinstimmung der anregenden Frequenz mit der Resonatorgrundfrequenz der Zelle, kann $\omega = \omega_j$ angenommen werden. Hieraus folgt die Amplitude des Druckes der j -ten resonanten Resonatormode [56]:

$$A_j(\omega_j) = \frac{(\gamma - 1) \cdot Q_j}{\omega_j} \cdot \alpha \cdot P \cdot \frac{S}{V_0} \quad (35)$$

Hier ist Q_j der Qualitätsfaktor des Resonators, α ist weiter der Absorptionskoeffizient, P ist die eingestrahlte Laserleistung, S ist die Oberfläche des Resonators senkrecht zum Laserstrahl und V_0 ist das Zellenvolumen. Gängige photoakustische Zellen haben einen Qualitätsfaktor von $Q \leq 10^2$ [65].

Schallwellendetektion

Diese Schallwellen müssen noch in elektrische Signale umgewandelt werden. In der klassischen photoakustischen Spektroskopie wird hierfür meist ein kapazitives Mikrofon verwendet. In der Weiterentwicklung der QEPAS wird, wie bereits erwähnt, das Mikrofon durch eine Stimmgabel aus Quarz ersetzt. Die weitere Betrachtung der Umwandlung der Schallwelle in ein elektrisches Signal S_{el} bleibt davon zunächst unabhängig und erfolgt proportional zum Druck $p(\vec{r}, \omega_i)$ [50]:

$$S_{el} = \eta_i \cdot p(\vec{r}, \omega_i) \quad (36)$$

Hier ist η_i die spezifische Empfindlichkeit des Detektors. Der Index i symbolisiert, dass sich die Auswertung auf die i -te Eigenmode des Resonators bezieht. Da der Qualitätsfaktor Q des photoakustischen Detektors groß genug ist, können weitere Beiträge zum PAS- und QEPAS-Signal durch andere Resonanzen vernachlässigt werden. Im weiteren Verlauf wird die Übereinstimmung der anregenden Frequenz mit der Grundfrequenz der Zelle ($\omega = \omega_i$) angenommen. Da der Detektor im Allgemeinen nicht die Eigenmoden des Resonators beeinflusst, kann die Gleichung 35 in Gleichung 36 substituiert werden [53]:

$$S_{el} = \frac{\eta_i \cdot (\gamma - 1) \cdot Q_i}{\omega} \cdot \frac{S}{V_0} \cdot p_i(\vec{r}) \cdot \alpha \cdot P \quad (37)$$

Die Material-, Resonator- und Geometriekonstanten werden noch der besseren Anschauung halber zur Zellenkonstanten $C_i(\omega)$ zusammengefasst. Dadurch kann Gleichung 37 wie folgt geschrieben werden:

$$S_{el} = C_i(\omega) \cdot \alpha \cdot P \quad (38)$$

Kommt man nun nochmals auf die Gleichung 23 ($\alpha = c_G \cdot N_{abs} \cdot \sigma$) zurück, so erhält man den proportionalen Zusammenhang des Detektorsignals S_{el} zur Gaskonzentration c_G :

$$S_{el} = C_i \cdot c_G \cdot N_{abs} \cdot \sigma \cdot P \iff c_G = \frac{S_{el}}{C_i \cdot N_{abs} \cdot \sigma \cdot P} \quad (39)$$

Anzumerken an dieser Stelle ist hier, dass die eingestrahlte Laserleistung P ebenfalls proportional in die resultierende Signalstärke mit einfließt. Das Ziel dieser Arbeit, die Verbesserung der Laserleistung in

dem definierten Wellenlängenbereich für die spektroskopische Anwendung, wird also mit dieser Gleichung 39 verdeutlicht.

Die Zellenkonstante C_i ist, wie oben beschrieben, abhängig von mehreren Konstanten, die nicht unbedingt mit kleinen Toleranzen bestimmt werden können. Deshalb wird die Zellenkonstante üblicherweise experimentell bestimmt. Der dominierende Faktor für die Zellenkonstante beim QEPAS ist der Qualitätsfaktor der Quarzstimmgabel mit rund $Q_{Vac} \approx 1 \cdot 10^5$ in Vakuum ($Q_{Atm} \approx 1 \cdot 10^4$ bei Normalbedingungen) [17].

Die Detektionsgrenze hängt vom Rauschen ab, das auf dem Signal liegt. Die Rauschquellen können vielfältig sein und werden in den folgenden Kapiteln weiter erörtert. Aus der theoretischen Betrachtung kommend, beträgt die nachweisbare Minimalkonzentration:

$$c_{G,min} = \frac{S_{min}}{C_i \cdot N_{abs} \cdot \sigma \cdot P} \quad (40)$$

2.2.2 Quarzstimmgabel

Elektrische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, ersetzt die Quarzstimmgabel (engl. quartz tuning fork, kurz QTF) das Mikrofon, das in der klassischen photoakustischen Spektroskopie verwendet wird. Als Resonanzkörper zeichnet sich eine QTF durch eine hohe Stabilität und geringe Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Temperatur sowie sehr hohe Qualitätsfaktoren aus [56]. Daher werden sie in vielen Anwendungen verwendet, die eine stabile Referenzfrequenz benötigen, z. B. Uhren, Smartphones und anderer digitaler Elektronik [60]. Die thermische Stabilität von Quarz soll laut Hersteller eine Frequenzverschiebung von 0,0006% bei Umgebungstemperatur gewährleisten. Umgerechnet weicht eine Armbanduhr in 30 Tagen durchschnittlich um ~ 15 Sekunden von ihrem Soll ab. Handelstübliche QTFs haben eine Resonanzfrequenz von 2^{15} Hz (32,768 kHz), die als Taktreferenz verwendet wird.

Zunächst sollen die elektrischen Eigenschaften der Stimmgabel reflektiert werden. Die Quarzstimmgabel kann sowohl als Schwingkreis, siehe Abbildung 43, als auch als gedämpfter Oszillator betrachtet werden. Diese beiden Modelle ermöglichen die Betrachtung der elektrischen wie auch der mechanischen Eigenschaften der Stimmgabel. Beide Eigenschaften sind, wie oben erwähnt, miteinander verknüpft, da die greifende mechanische Kraft sich proportional zur elektromotorischen Kraft verhält [61]. Abbildung 10 zeigt die Schaltungsskizze für die Stimmgabel-Charakterisierung einschließlich des Ersatzschaltbilds für die Quarzstimmgabel. Wie in der Abbildung zu sehen ist, ist im Ersatzschaltbild ein weiterer Kondensator C_p parallel zum Schwingkreis angeordnet. Dieser soll mögliche parasitäre Kapazitäten von elektrischen Verbindungen und Kontakten darstellen. Durch diese möglichen Kapazitäten können sich das elektrische Modell und der Oszillator unterscheiden [62].

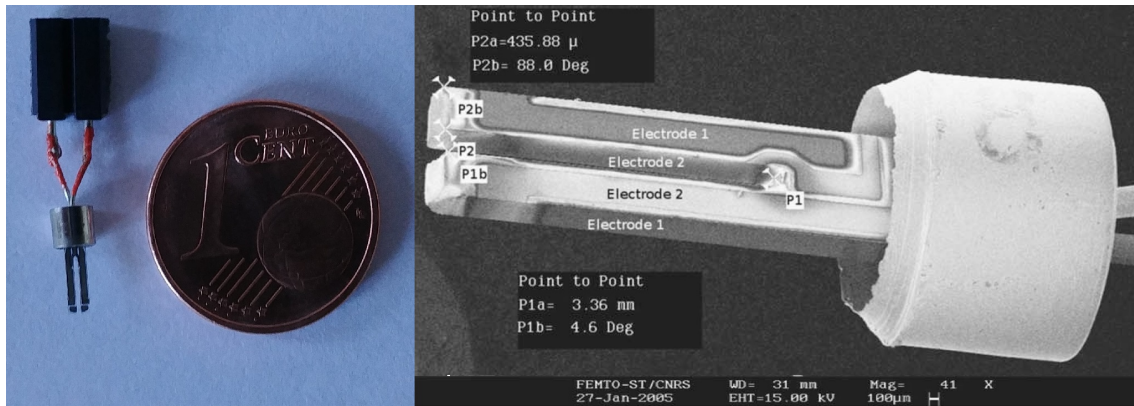


Abbildung 9: Links: Fotografie einer Standard-Quarzstimmgabel zur Einschätzung der Größenverhältnisse. Rechts: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Standard-QTF [64].

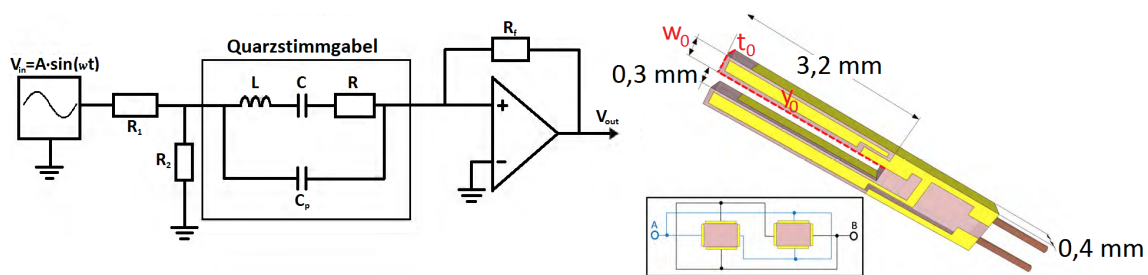


Abbildung 10: Links: Schaltungsskizze für die Stimmgabel-Charakterisierung einschließlich des Ersatzschaltbilds für die Quarzstimmgabel [65]. Rechts: CAD Zeichnung einer Standard-Quarzstimmgabel. Jedes Bein hat die angegebenen Maße: $y_0 = 3,2$ mm; $w_0 = 0,33$ mm; $t_0 = 0,4$ mm. Unten links eingefügt ist die elektrische Schaltung der Elektroden A und B, die auf die Beine aufgedampft sind [65].

Die Leitfähigkeit $Y(\omega)$ bezüglich der abgebildeten Schaltung (Abbildung 10), mit dem Widerstand R , der Induktivität L und der Kapazität C ist [63]:

$$Y(\omega) = \frac{1}{R + i \cdot \omega \cdot L + \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C}} + i \cdot \omega \cdot C_p \quad (41)$$

Abbildung 11 zeigt den gemessenen Frequenzgang der Phase und der Amplitude einer Stimmgabel bei Normaldruck [62]. Betrachtet man nun Gleichung 41, so kann man erkennen, dass bei der Resonanzfrequenz der Stromkreis als reiner Widerstand wirkt und der Strom maximal ist. Somit kann bei der Resonanzfrequenz der C_p Term vernachlässigt werden. Der Stromfluss durch C_p bricht die Symmetrie der gemessenen Frequenzkurve [62]. Diese Asymmetrie kann in der Messkurve bei einer etwas erhöhten Frequenz (in Abbildung 11: $f \approx 32,78$ kHz) gegenüber der Resonanzfrequenz (in Abbildung 11: $f_R \approx 32,76$ kHz) beobachtet werden.

Unter der Bedingung nahe an der Resonanzfrequenz zu sein, wird das Ersatzschaltbild zu einer einfachen RLC Reihenschaltung. Dadurch sind die Resonanzfrequenz f_R und der Qualitätsfaktor Q gegeben durch:

$$f_R = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{1}{L \cdot C}} \quad (42)$$

$$Q = \frac{1}{R} \cdot \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (43)$$

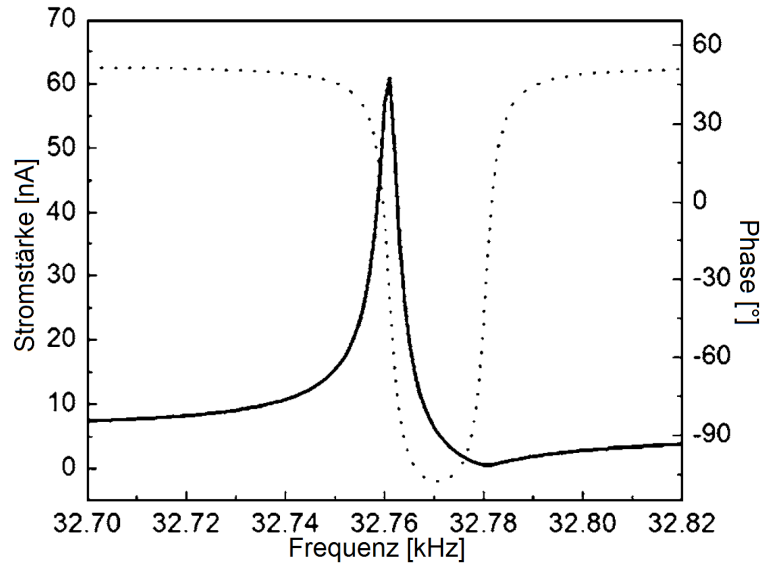


Abbildung 11: Stromamplituden- und Phasenmessung bei einer Frequenzvariation einer Quarzstimmgabel bei 1 bar [62].

Legt man eine Wechselspannung V_{ac} an die Stimmgabel (vgl. Schaltung in Abbildung 10) an, so kann man die elektrischen Parameter bestimmen. Tastet man nun noch die Frequenz mit $f = \frac{\omega}{2\pi}$ ab, so wird die Resonanzfrequenz f_R mit der Frequenz der maximalen Amplitude $I(f)$ der Strom-Frequenz-Funktion übereinstimmen. Der Widerstand R und der Qualitätsfaktor Q hierzu entsprechen:

$$R = \frac{V}{I(f_R)} \quad (44)$$

$$Q = \frac{f_R}{\Delta f_{\sqrt{2}}} \quad (45)$$

Hier ist $\Delta f_{\sqrt{2}}$ die Breite des Kurvenverlaufs $I(f_R)$ bei $I = \frac{I(f_R)}{\sqrt{2}}$ [66].

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Verformungen, die später von dem piezoelektrischen Effekt in messbare Spannung umgewandelt wird, sind die durch die Schallwellen angeregten Vibrationsmoden der Quarzstimmgabel. Diese Moden werden unterschieden in Torsions- und Biegemoden [64]. Während die Biegemoden sich in der $y-x$ -Ebene vollziehen, benötigen die Torsionsmoden eine Rotation um die z -Achse. Da die hier betrach-

teten Schallwellen fast keine Torsionskräfte auf die Stimmgabelbeine hervorrufen, werden im Folgenden nur die Biegemoden weiter betrachtet.

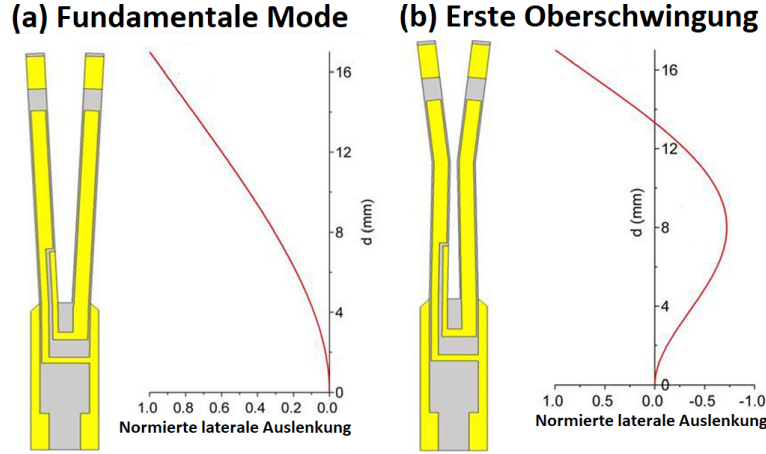


Abbildung 12: Darstellung der möglichen antisymmetrischen Vibrationsbiegemoden in der x-y-Ebene der Quarzstimmgabel: (a) Erste Vibrationsbiegemode, (b) dritte Vibrationsbiegemode mit einer harmonischen Oberschwingung. Die hier zugrunde liegende Annahme der Länge eines Stimmgabelbeins ist $L = 17$ mm [68].

Das gängige Modell, das das Verhalten der Stimmgabel beschreibt, beruht auf der Betrachtung der Stimmgabelbeine als zwei identische Cantilever, deren theoretische Betrachtung bereits aus der Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, kurz AFM) als einzelner harmonischer Oszillator bekannt ist [69]. Die beiden Cantilever können bei externer Anregung symmetrisch oder auch antisymmetrisch zueinander schwingen. Die erste und dritte Vibrationsbiegemode sind antisymmetrisch, das heißt, dass die Auslenkrichtung beider Stimmgabelbeine immer zueinander oder voneinander weg gerichtet ist [70], wie in Abbildung 12 zu sehen ist.

Analog zu den Berechnungen des Cantilevers für ein AFM, kann für die Stimmgabel die Resonanzfrequenz als Näherung für unabhängige Cantilevervibrationen der $x - y$ -Ebene berechnet werden. Als Annahmen werden die Stimmgabelbeine nicht als direkt verbunden mit dem Grundkörper sondern als eingespannte Balken betrachtet. Diese beiden Balken sollen eine elastische Rückstellung haben, die bewirkt, dass sich jeder Balken wieder in die Ausgangsform zurücksetzt, wenn keine Kräfte einwirken. Außerdem werden noch die Annahmen gemacht, dass das Elastizitätsmodul, die Trägheit und die Querschnittsfläche entlang der Trägerlänge konstant sind. Die Beschreibung dieser Schwingung wird, laut Euler-Bernoulli-Näherung, durch die folgende Differentialgleichung 4. Ordnung gegeben [71]:

$$E \cdot I \cdot \frac{\partial^4 y(x, t)}{\partial x^4} + \rho \cdot A \cdot \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (46)$$

Hier ist E das materialspezifische Elastizitätsmodul, I ist das Trägheitsmoment, ρ ist die Materialdichte und A ist die Oberfläche der Balken. Als Randbedingung kann festgesetzt werden, dass die Beine direkt am Übergang zum Grundkörper fest verankert sind und weder Verschiebungen noch Deformation haben. Als allgemeine Lösung wird hier eine Kosinusfunktion verwendet:

$$\cos(k_n \cdot l) \cdot \cosh(k_n \cdot l) = -1 \quad (47)$$

Hier ist k_n die Wellenzahl der zugehörigen Eigenfrequenzen f_n , die gegeben sind durch:

$$f_n = \frac{\pi \cdot K}{8 \cdot l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \nu_n^2 \quad (48)$$

Hier ist $K = \frac{1}{\sqrt{12}} \cdot w_0$, $\nu_n = (\frac{\rho \cdot A}{E \cdot I} \cdot \omega_n^2)^{\frac{1}{4}}$ und w_0 die Breite eines Stimmgabelbeines (vgl. Abbildung 10 Rechts). Die ersten Lösungen der Gleichungen sind in Tabelle 1 angegeben. Anzumerken ist hier noch, dass wie bei allen Mechaniken die Empfindlichkeit bei einer modulierten Anregung in der Nähe der Resonanzfrequenz am höchsten ist, da hier schon kleine Kräfte große Schwingungsamplituden hervorrufen können [72, 73].

ω_n	ν_n	f_n in Hz
0	1,194	31.978
1	2,988	200.263
2	5	560.764
3	7	1.099.103
4	9	1.816.885
5	11	2.714.113

Tabelle 1: Lösungen von Gleichung 48

Piezoelektrische Eigenschaften

Bei der quarz-verstärkten photoakustischen Spektroskopie wird der piezoelektrische Effekt des Siliziumoxids ausgenutzt, aus dem die Quarzstimmgabel gefertigt wurde. Der piezoelektrische Effekt, 1880 entdeckt von den Brüdern Jacques und Pierre Curie [74], beruht auf der gerichteten mechanischen Verformung eines anti-zentrosymmetrischen Kristalls. Wie in Abbildung 13(a) zu sehen ist, führt diese Anti-Zentrosymmetrie bei einer Verformung dazu, dass die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte räumlich nicht mehr übereinander liegen, woraus schließlich eine messbare elektrische Spannung generiert wird. Die piezoelektrische Eigenschaft kann in natürlichen Kristallen wie Quarz (SiO_2) oder auch in künstlichen Kristallen wie Blei-Zirkonat-Titanat ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$ mit $0 < x < 1$) gefunden werden. Die Kristallstruktur von SiO_2 ist in Abbildung 13(b) dargestellt [61]. Die Auslenkung ist beim piezoelektrischen Effekt proportional zur induzierten Spannung. Dieser Effekt ist auch umgekehrt nutzbar und wird inverser piezoelektrischer Effekt oder auch Elektrostriktion genannt (Siehe Abbildung 13(c)) [75].

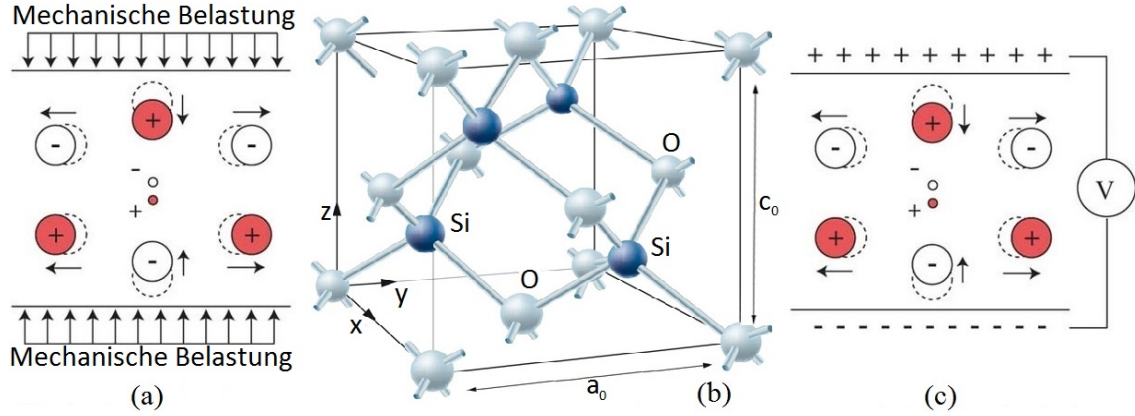


Abbildung 13: (a) Vereinfachte Darstellung des piezoelektrischen Effekts für SiO_2 [75]. (b) Darstellung der Kristallstruktur von Siliziumdioxid [61]. (c) Vereinfachte Darstellung der Elektrostriktion für SiO_2 [75].

Wie bereits erwähnt, ersetzt die Quarzstimmgabel das Mikrofon in der klassischen photoakustischen Spektroskopie. Diese Wahl wird durch den hohen piezoelektrischen Koeffizienten und große mechanische Stabilität sowie die hohe produktionsbedingte Materialgüte und die geringen Stückkosten begründet [61]. Abgesehen von den piezoelektrischen Eigenschaften sind die genannten Attribute auf die langjährige Verwendung der Stimmgabeln in Quarzuhren zurückzuführen. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Stimmgabeln auf ihre zeitliche Stabilität und Verlässlichkeit optimiert wurden und nicht auf die Empfindlichkeit beim Einsatz als Sensor für die Spurengasanalyse [76].

Die induzierte Ladung $q(t)$ ist linear zu einer kleinen Auslenkung $\Delta y(t)$ eines Stimmgabelbeins. Nimmt man nun noch eine Sinusmodulation der Stimmgabelbeine an, so erhält man [53]:

$$q(t) = q_{\max} \cdot \sin(\omega \cdot t), \Delta y(t) = \Delta y_{\max} \cdot \sin(\omega \cdot t) \iff I(t) = I_{\max} \cdot \cos(\omega \cdot t), \Delta v(t) = v_{\max} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (49)$$

q_{\max} ist die maximale Ladung von $q(t)$ und Δy_{\max} die maximale Auslenkung von $\Delta y(t)$. Die Verknüpfung der Spannung und der Auslenkungen erfolgt über eine Kopplungskonstante α auf Grund der piezoelektrischen Eigenschaften des Quarzes [53]. Ein Faktor von 2 wird noch mit einbezogen, da die vorherigen Überlegungen sich nur auf ein Bein der Stimmgabel bezogen:

$$q(t) = 2 \cdot \alpha \cdot \Delta y(t) \quad (50)$$

Über die Ableitung nach der Zeit erfolgt der Übergang von der Ladung auf die Stromstärke $I(t)$:

$$I(t) = 2 \cdot \alpha \cdot v(t) \quad (51)$$

Hier ist $v(t)$ die Geschwindigkeit der die Spitzen der Stimmgabel oszillieren. Die maximale piezoelektrische Stromstärke und maximale Geschwindigkeit können mit $I_{\max} = \omega \cdot q_{\max}$ bzw. mit $v_{\max} = \omega \cdot y_{\max}$ definiert werden. Hierdurch kann Gleichung 51 geschrieben werden als:

$$I_{max} = 2 \cdot \alpha \cdot \omega \cdot \Delta y_{max} \iff \alpha = \frac{I_{max}}{2 \cdot \omega \cdot \Delta y_{max}} \quad (52)$$

Somit ist die Kopplungskonstante α zurückgeführt auf die maximale Auslenkung Δy_{max} . Mit der Kopplungskonstanten können nun die elektrischen Eigenschaften mit den mechanischen Eigenschaften verknüpft werden [62]:

$$M = 2 \cdot \alpha^2 \cdot L, \quad k = \frac{2 \cdot \alpha^2}{C}, \quad h = 2 \cdot \alpha^2 \cdot R \quad (53)$$

Tabelle 2 dient als Zusammenfassung für die Parameter der mechanischen und elektrischen Eigenschaften, die durch die Kopplungskonstante α miteinander gekoppelt werden können [64]:

Mechanisch	Elektrisch
h (Dämpfung)	R (Widerstand)
M (Masse)	L (Induktivität)
k (Steifigkeit)	$\frac{1}{C}$ (Kapazität)
y (Auslenkung)	q (el. Ladung)
$\frac{\partial y}{\partial t} = v$ (Geschwindigkeit)	$\frac{\partial q}{\partial t} = I$ (Stromstärke)
$M \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + h \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + k \cdot y = F$ (Kraft)	$L \cdot \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + R \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{q}{C} = U$ (Spannung)
$\frac{1}{h \cdot \sqrt{k \cdot M}} = Q$ (Gütefaktor)	$\frac{1}{R \cdot \sqrt{\frac{L}{C}}} = Q$ (Gütefaktor)
$\frac{1}{\sqrt{\frac{k}{M}}} = \omega_0$ (Kreisfrequenz)	$\frac{1}{\sqrt{L \cdot C}} = \omega_0$ (Kreisfrequenz)

Tabelle 2: Zusammenfassung der mechanischen und elektrischen Parameter. Beispielgrößen sind hier für ein „low noise“ QEPAS System: $L = 5$ kH, $C = 5$ fF, $R = 100$ k Ω und $C_p = 2$ pF [64, 77].

2.2.3 QEPAS

QEPAS Varianten

Die quarz-verstärkte photoakustische Spektroskopie wurde erstmals 2002 von Kosterev et al. vorgestellt [15]. Auch wenn QEPAS damit eine recht neue Technik in der Photoakustik ist, wurden hier schon einige Modifikationen an QEPAS Systemen umgesetzt. Zuerst kann man zwei Arten des QEPAS anhand der Strahllage des Lasers zu der Quarzstimmgabel unterscheiden. Wenn der Laser durch die Lücke zwischen den Stimmgabelbeinen hindurch fokussiert wird, spricht man von einem „on-beam“ QEPAS System, im Gegensatz dazu steht das „off-beam“ QEPAS, bei dem an der Stimmgabel vorbei fokussiert wird. In dieser Arbeit wird ein on-beam System verwendet, so dass im Folgenden nicht weiter auf die off-beam Technologie eingegangen wird. Schließlich gibt es noch viele Varianten, die meist auf dem on-beam QEPAS beruhen. In Abbildung 14 ist eine Auswahl der QEPAS Variationen zu sehen, die die Möglichkeiten des Systems aufzeigen [17, 78].

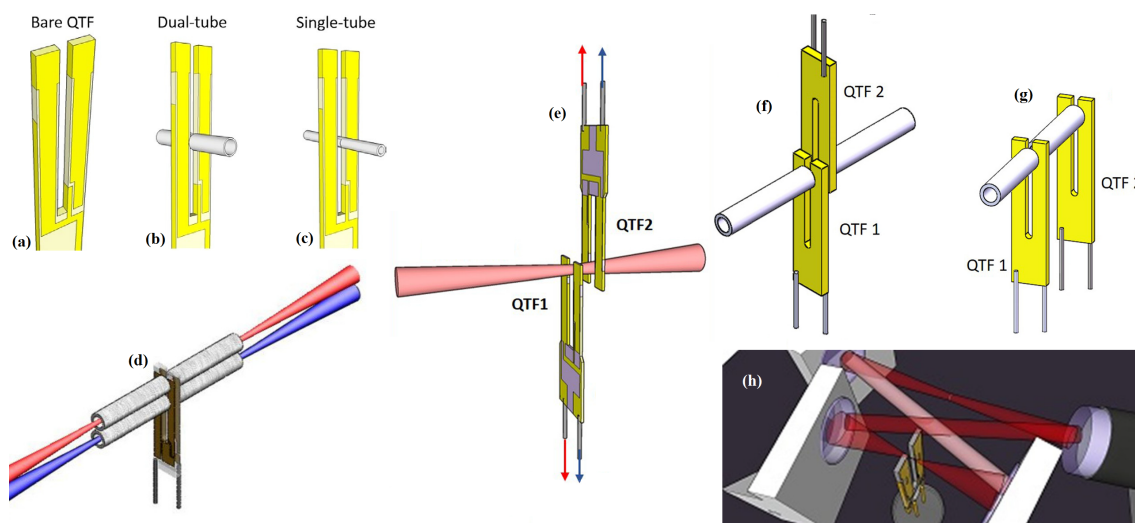


Abbildung 14: Übersicht über eine Auswahl der QEPAS Variationen: (a) Bare QEPAS [78], (b) Dual-Tube QEPAS [78], (c) Single-Tube QEPAS [78], (d) Double Dual-Tube QEPAS [17], (e) Bare Double Fork QEPAS [17], (f) Dual-Tube Double Fork QEPAS [17], (g) Single-Tube Double Fork QEPAS [17], (h) intra-cavity QEPAS [17].

Wie in der Abbildung 14(a) zu sehen ist, geht man vom einfachen QEPAS ohne Weiterentwicklungen (sogenannten Bare QEPAS) aus. Nun wird durch die Erweiterung des Systems versucht, die Empfindlichkeit und somit das Detektionslimit zu verbessern. Hierzu muss das Signal der Stimmgabel verstärkt werden.

Die erste Weiterentwicklung des bare QEPAS erfolgte mit akustischen Resonatorröhren (Abbildung 14 b - d, f, g). Bei den akustischen Resonatoren wird noch unterschieden, ob vor und nach der Stimmgabel je ein Röhren platziert wird (Dual-Tube) oder ein Röhren an einer Stelle abgedünnt wird, damit dort die Stimmgabel platziert werden kann (Single-Tube). Als Röhren-Material wird meist ein entsprechendes Stück einer Kanüle verwendet. Die Idee hinter den akustischen Resonatoren ist, dass sich in den Resonatoren eine stehende Schallwelle aufbauen kann und somit das akustische Signal verstärkt wird. Hier konnte eine Verstärkung mit der Dual-Tube Technik mit einem Faktor 30 nachgewiesen werden [79]. Ein Nachteil der akustischen Resonatoren ist, dass, wenn die Länge der Resonatoren nicht exakt getroffen wird, sich die stehende Welle nicht ausbilden kann. Desweiteren können die Resonatoren so platziert werden, dass zwischen den Stimmgabelbeinen gerade ein Nulldurchgang der stehenden Welle ist, so dass kein Signal erfasst werden kann. Die akustische Resonator-Technik ist für eine Variation der Gaszusammensetzung ebenfalls ungeeignet. Beim Verändern der Gasdichte werden auch die Moden der stehenden Welle beeinflusst. Hierdurch kann es wiederum zu einer ungünstigen Verschiebung der Nulldurchgänge kommen. Anzumerken ist hier, dass eine Änderung der Gaszusammensetzung und damit der Dichte bei photoakustischen Sensoren immer problematisch ist und Signale nicht mehr vergleichbar sind.

Zur weiteren Verbesserung gibt es den Ansatz, das Signal der Stimmgabel zu vervielfältigen, indem man die Stimmgabel vervielfältigt (Abbildung 14 e - g). Der Verstärkungsfaktor hängt von der Anzahl der Stimmgabeln ab. Allerdings wird mit einer zweiten Stimmgabel nicht automatisch das detektierte Signal verdoppelt. Da die Laserleistung bis zur hinteren Stimmgabel schon eine größere Strecke im

Gasgemisch zurücklegen musste, ist der Strahl schon entsprechend durch vorhergegangene Absorptionen abgeschwächt.

Eine andere Möglichkeit der Signalverstärkung ist die Einbringung der Stimmgabel in einen optischen Resonator (Abbildung 14 h). Wie im letzten Unterkapitel beschrieben, ist das Signal der Stimmgabel in der Photoakustik proportional zur einstrahlenden Leistung. Diese Leistung kann mit einem optischen Resonator ebenfalls vervielfältigt werden. Der Verstärkungsfaktor ist abhängig von der Güte des optischen Resonators. Neuere Publikationen haben eine 300-fache Verstärkung der Laserleistung nachweisen können [80, 81]. Nachteil dieser Technik ist, dass der gesamte optische Resonator in der Messzelle platziert werden muss. Die Verstärkung wird wieder abgeschwächt durch Absorption der Photonen abseits der Stimmgabel. Die Abschwächung ist proportional zur Gaskonzentration mit entsprechenden Absorptionslinien in der Messzelle. Außerdem wird momentan noch an sonderangefertigten Stimmgabeln geforscht. Die Dimensionen der Stimmgabel werden hierbei so angepasst, dass bei den vorher definierten Messbedingungen Parameter wie Qualitätsfaktor oder Resonanzfrequenzdrift optimal zum Experiment passen. Jedoch sind hier die jeweiligen Faktoren und Ergebnisse so vielfältig, dass eine Darstellung für diese Arbeit zu umfangreich werden würde [17, 82, 83]. In dieser Arbeit wird die on-beam bare QEPAS verwendet.

Rauschen

Das elektrische Rauschen ξ des Messsystems wird am Ausgang des hinter der Stimmgabel geschalteten Operationsverstärkers in Transimpedanzkonfiguration (vgl. QEPAS Aufbau Kapitel 3.2 und Abbildung 10) bestimmt [84]. Hier wurden zwei Hauptquellen für das Rauschen beim QEPAS ausgemacht [79]. Zum Einen ist dies das Rauschen vom Transimpedanzverstärker und zum Anderen das thermische Rauschen der Stimmgabel. Der größte Anteil des Rauschens ξ des Transimpedanzverstärkers ist das Johnson-Rauschen des Rückkopplungswiderstands (engl. Feedback-Resistor, kurz FBR), der verbaut ist [58, 85]:

$$\xi_{FBR} = \sqrt{4 \cdot k_B \cdot T_{FBR} \cdot R_{FBR}} \quad (54)$$

Hier sind k_B die Boltzmann Konstante, T_{FBR} die Temperatur des Widerstandes und R_{FBR} der ohmsche Widerstand. Das thermische Rauschen aufgrund mechanischer Dissipation in der Stimmgabel bei Frequenz f ist gegeben durch [58, 86]:

$$\xi_{QTF} = \sqrt{4 \cdot k_B \cdot T_{QTF} \cdot R_{QTF}} \cdot \frac{Z_g}{R_{QTF}} \cdot \frac{\frac{f \cdot f_R}{Q}}{\sqrt{(f_R^2 - f^2)^2 + \left(\frac{f \cdot f_R}{Q}\right)^2}} \quad (55)$$

T_{QTF} ist die Temperatur der Stimmgabel, R_{QTF} die Näherung der Stimmgabel als reiner Widerstand, die in der Nähe der Resonanzfrequenz f_R verwendet werden darf, $Z_g = R_f \sqrt{1 + (2\pi \cdot f \cdot R_f \cdot C)^2}$ der Impedanzgewinn und Q der Qualitätsfaktor [58, 62]. Bei einer Frequenz fern der Resonanzfrequenz f_R kann das thermische Rauschen der Stimmgabel vernachlässigt werden und das Johnson-Rauschen des Rückkopplungswiderstand wird der bestimmende Term. Ist allerdings die momentane Frequenz in der Nähe der Resonanzfrequenz, so wird das Rauschen der Stimmgabel größer und der Term des Johnson Rauschens kann vernachlässigt werden. Dadurch kann das quadratische Mittel des Rauschens auf der

Spannung am Ausgang des Transimpedanzverstärkers angegeben werden mit [53, 58, 79]:

$$\sqrt{\langle \xi_{ges}^2 \rangle} = R_{FBR} \sqrt{4 \cdot k_B \frac{T \cdot \Delta f}{R_{QTF}}} \quad (56)$$

Hier ist Δf die Linienbreite, die viel kleiner als die Bandbreite der Stimmgabel sein sollte. Das Hintergrundrauschen wurde experimentell mit ca. $\xi_{exp} = 10 \mu V$ gemessen und stimmt mit theoretischen Überlegungen ($\xi_{theo} = 9 \mu V$) von Kosterev et al. überein [87].

Modulationsarten

Die höchste Sensitivität hat die Stimmgabel, wenn sie bei ihrer Resonanzfrequenz (f_R) oder einem Bruchteil ($\frac{f_R}{i}$ mit $i = 2, 3, \dots$) derer angeregt werden. Dies wird realisiert, indem das zu untersuchende Gas periodisch angeregt wird, welches dann entsprechende Schallwellen erzeugt. Die hierfür anwendbaren Modulationsarten sind die Amplituden- und die Wellenlängenmodulation. Bei der Amplitudenmodulation wird meist direkt ein gepulster Laser verwendet, der die Resonanzfrequenz als Pulsfrequenz nutzt. Häufiger, wie auch in dieser Arbeit, wird allerdings die Wellenlängenmodulation verwendet. Für die Wellenlängenmodulation werden die Laserparameter so variiert, dass sich die Wellenlänge periodisch ändert und über die Absorptionslinie des Gases scannt. Die Scanfrequenz erfolgt mit der Resonanzfrequenz der Stimmgabel. Allerdings wird durch die Wellenlängenmodulation bei den meisten Lasertypen auch die Laserleistung, also die Amplitude, verändert.

Die Wellenlängenmodulation des Lasers erfolgt meist mit einer Rampenfunktion für den Scan über die Absorptionslinie, die sinusförmig übermoduliert wird. Diese Übermodulation kann beschrieben werden mit:

$$\nu(t) = \nu_0 - \Delta\nu \cdot \cos(\omega \cdot t + \psi) \quad (57)$$

Hier ist ν_0 die optische Trägerfrequenz und $\omega = 2\pi \cdot f$ die Kreisfrequenz der Modulation. Meist werden Messungen hier bei der halben Resonanzfrequenz der Stimmgabel durchgeführt. ψ repräsentiert hier eine mögliche Phasenverschiebung zwischen Laser und dem Lock-In Verstärker. Die Amplitudenmodulation des Lasers wird ebenfalls meist mit einer Sinus-Funktion durchgeführt und kann analog zu Gleichung 57 definiert werden:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (58)$$

ΔI ist der Strom-Leistungs-Kopplungsparameter, der in dem kleinen Scanbereich als Konstante betrachtet werden kann. Da man nur über die Gasabsorptionslinie rastern muss, kann die Laserfrequenzvariation $\Delta\nu$ beim QEPAS gewöhnlich recht klein gehalten werden. Deshalb kann der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu(t))$ (vgl. Gleichung 23) um ν_0 als Taylorreihe entwickelt werden [53]:

$$\alpha(\nu(t)) = \alpha_0 - \left. \frac{\partial \alpha}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu_0} \cdot \Delta\nu \cdot \cos(\omega \cdot t + \psi) + \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=\nu_0} \cdot (\Delta\nu)^2 \cdot \cos^2(\omega \cdot t + \psi) - \mathcal{O}((\Delta\nu)^3) \quad (59)$$

α_0 ist die Hintergrundabsorption. Im Falle einer eher geringen Absorption kann das Lambert-Beer'sche Gesetz zur Absorption der Intensität I folglich genähert werden:

$$I(L, t) = I(0, t) \cdot e^{-\alpha(\nu(t)) \cdot L} \approx I(0, t) \cdot (1 - \alpha(\nu(t)) \cdot L) \quad (60)$$

Hier ist L die Absorptionsstrecke, welche im Falle des QEPAS zur effektiven Absorptionsstrecke wird, da hier nur QEPAS-Signale aus Absorptionen nahe der Stimmgabel umgesetzt werden. Somit ist L in der Größenordnung von t_0 aus Abbildung 10. In die Näherung des Lambert-Beer'schen Gesetzes setzt man nun noch $I(t)$ aus Gleichungen 58 und $\alpha(\nu(t))$ aus Gleichung 59 ein und erhält [88]:

$$I(L, t) \approx [I_0 + \Delta I \cdot \cos(\omega \cdot t)] \cdot$$

$$\left(1 - \left[\alpha_0 - \frac{\partial \alpha}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\nu_0} \cdot \Delta \nu \cdot \cos(\omega \cdot t + \psi) + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \nu^2} \Big|_{\nu=\nu_0} \cdot (\Delta \nu)^2 \cdot \cos^2(\omega \cdot t + \psi) \right] \cdot L \right) \quad (61)$$

Multipliziert man nun Gleichung 61 aus und wendet das Additionstheorem ($\cos^2(\omega \cdot t + \psi) = \frac{1}{2} \cdot (1 + \cos(2 \cdot (\omega \cdot t + \psi)))$) sowie $\cos(\omega \cdot t) \cdot \cos(\omega \cdot t + \psi) = \frac{1}{2} (\cos(\psi) + \cos(2 \cdot \omega \cdot t + \psi))$ an, folgt für die Anteile der Grundfrequenz $I_{1\omega}$ und der zweiten Harmonischen $I_{2\omega}$:

$$I_{1\omega} = \Delta I \cdot \cos(\omega \cdot t) - \Delta I \cdot L \cdot \alpha_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) + I_0 \cdot L \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\nu_0} \cdot \Delta \nu \cdot \cos(\omega \cdot t + \psi) \quad (62)$$

$$I_{2\omega} = \frac{1}{2} \cdot \Delta I \cdot L \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\nu_0} \cdot \Delta \nu \cdot (\cos(\psi) + \cos(2 \cdot \omega \cdot t + \psi)) - \frac{1}{4} I_0 \cdot L \cdot \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \nu^2} \Big|_{\nu=\nu_0} \cdot (\Delta \nu)^2 \cdot \cos(2 \cdot (\omega \cdot t + \psi)) \quad (63)$$

$I_{i\omega}$ sind die Signale von der Grundfrequenz ω ($i = 1$) sowie deren höheren Harmonischen ($i = 2, \dots$) bei den entsprechenden Frequenzen $2 \cdot \omega$. Aus den Gleichungen 62 und 63 ist ersichtlich, dass nur der $I_{1\omega}$ Term Anteile der Hintergrundabsorption α_0 hat und somit von dieser als einziges beeinflusst wird.

Nimmt man nun eine Lorentz-Verteilung, auch Cauchy-Verteilung genannt, für den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ an, so wird $I_{1\omega}$ die Form der ersten Ableitung von der Verteilungsfunktion haben. Dies ist in Abbildung 15 dargestellt.

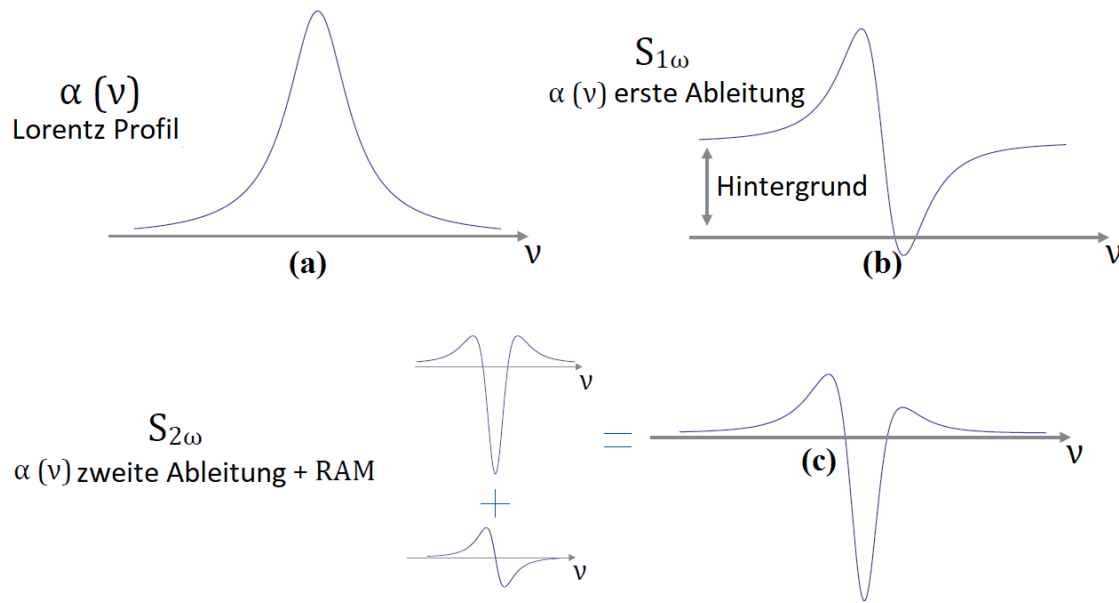


Abbildung 15: (a) Darstellung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ als Lorentz-Verteilung sowie (b) deren erste Ableitung $S_{1\omega}$ und zweite Ableitung $S_{2\omega}$. $S_{2\omega}$ ist allerdings eine Überlagerung der zweiten Ableitung mit der RAM (c) [53].

Wie in Abbildung 15(c) zu sehen ist, besteht der $I_{2\omega}$ Anteil aus einer Überlagerung der zweiten Ableitung der Lorentz-Verteilung mit der Stör-Frequenzmodulation (engl. Residual Amplitude Modulation, kurz RAM) von α . Die RAM ist proportional zu ΔI . Außerdem gilt gewöhnlich, dass ΔI sehr klein ist, so dass der Kurvenverlauf von der zweiten Ableitung dominiert wird. Anzumerken bleibt, dass die RAM keinen Einfluss auf die Position des Minimums der Ableitung hat, da hier genau der Nulldurchgang von $S_{1\omega}$ bei $\nu = \nu_0$ ist.

Störarmut

QEPAS ist eine gegen Störungen recht resistente Spektroskopiemethode. Gegenüber akustischen Beeinträchtigungen ist die Stimmgabel auf Grund ihrer Fertigung als Quadrupol unempfindlich. Die Linienbreite der Stimmgabel-Resonanz beträgt bei Normaldruck ca. 4 Hz , so dass eine effiziente Anregung der Stimmgabel-Schwingungen nur in diesem schmalen Frequenzband erfolgen kann [53].

Die Quadrupol Anordnung macht die Signalauswertung ebenfalls sehr unempfindlich gegen externe Einflüsse. Vorgänge, die sich außerhalb der Lücke zwischen den beiden Stimmgabelbeinen ereignen, lenken die Beine symmetrisch zu einer Richtung aus, wohingegen ein Ereignis zwischen den Beinen diese antisymmetrisch auslenkt. Dies ist in Abbildung 16 dargestellt. Diese Eigenschaft ermöglicht zusammen mit dem Quadrupol-Design, dass in der späteren Datenverarbeitung die symmetrischen Signale voneinander abgezogen werden und sich zu null addieren sowie dass die antisymmetrischen Signale sich durch dieses Verfahren gegenseitig verstärken.

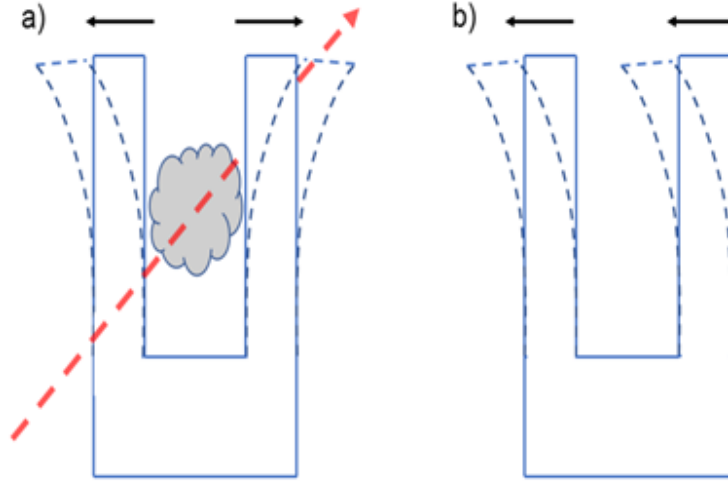


Abbildung 16: Darstellung der unterschiedlichen Auslenkung der Stimmgabelbeine: (a) Antisymmetrische Auslenkung in Folge eines detektierbaren Ereignisses zwischen den Beinen, (b) symmetrische Auslenkung in Folge von Rauschen, das außerhalb der Beine entstanden ist (In Anlehnung an [65]).

Im späteren Experiment wird der Laser mit der Resonanzfrequenz f_R moduliert und das QEPAS-Signal vom hinter dem Transimpedanzverstärker geschalteten Lock-In-Verstärker (Aufbau siehe Kapitel 3.2) mit der gleichen Frequenz wieder demoduliert. Diese Signal Detektionsmethodik wird auch $1f - QEPAS$ genannt. Alternativ kann man wie oben angedeutet auch eine höhere Harmonische der Resonanzfrequenz verwenden. Hierbei wird der Laser mit einem ganzzahligen Bruchteil der Resonanzfrequenz $f_R = i \cdot f \iff f = \frac{f_R}{i}$ mit $i = 1, 2, \dots$ moduliert und im Lock-In-Verstärker immer mit der Resonanzfrequenz ($f_R \approx 32 \text{ kHz}$) wieder demoduliert. Die am weitesten verbreitete Messtechnik beim QEPAS ist das $2f - QEPAS$. Hier wird die halbe Resonanzfrequenz, also $f = \frac{f_R}{2}$ ($f \approx 16 \text{ kHz}$), zur Modulation verwendet. Die Demodulation erfolgt wiederum bei der Resonanzfrequenz ($f_R \approx 32 \text{ kHz}$) also der höheren Harmonischen der Modulationsfrequenz ($2f = f_R$). Die resultierenden QEPAS Spektren entsprechen dann ungefähr dem $S_{2\omega}$ Signal aus Abbildung 15(c).

Die $2f$ Messungen haben den weiteren Vorteil, dass wie im vorherigen Abschnitt dargelegt wurde, die $S_{2\omega}$ Signale nicht von der Hintergrundabsorption α_0 beeinflusst werden.

QEPAS Detektion

Die höchste Empfindlichkeit weist die Stimmgabel bei ihrer Resonanzfrequenz auf, welche allerdings von dem Qualitätsfaktor Q abhängig ist (vgl. Kapitel 2.2.1). Diese Eigenschaft wird für eine verbesserte Detektionsfähigkeit ausgenutzt. Der Qualitätsfaktor kann verbessert werden, indem der Druck um die Stimmgabel verringert wird. Da bei geringer werdendem Druck auch die Molekülzahl reduziert wird, gibt es ein Maximum der Empfindlichkeit des QEPAS-Sensors (siehe Kapitel 4.2) [89]. Abhängig vom Gasgemisch gibt es so einen optimalen Druckbereich, in dem gemessen werden sollte.

Das resultierende QEPAS-Signal kann ausgehend von Gleichung 38 ($S = C_i(\omega) \cdot \alpha \cdot P$) für die Signalstärke der klassischen photoakustischen Spektroskopie bestimmt werden. In Gleichung 38 muss nur

die veränderte Zellenkonstante angepasst werden [90, 91]:

$$S_{QEPAS} = \frac{C \cdot Q \cdot l}{V} \cdot \frac{c_{Gas}}{f_R} \cdot \alpha_{abs} \cdot P \quad (64)$$

Hier ist S_{QEPAS} das QEPAS-Signal, Q der Qualitätsfaktor der Stimmgabel, l ist die effektive Absorptionslänge, V ist das Volumen der QEPAS-Zelle, C sind sonstige, zusammengefasste, konstante Zellenparameter, c_{Gas} ist die Konzentration des zu untersuchenden Gases, f_R ist die Resonanzfrequenz der Stimmgabel, α_{abs} ist der Absorptionskoeffizient des Gases und P ist die eingestrahlte Laserleistung.

3 Methoden

3.1 Methodik der Laserherstellung

Für die Herstellung eines Halbleiter basierten Lasersystems werden unterschiedliche Methoden in den einzelnen Arbeitsabschnitten verwendet. Im Allgemeinen wird die Herstellung in die Abschnitte Epitaxie, Frontend und Backend unterteilt. Die Epitaxie beinhaltet die Planung und das Wachsen der Heterostrukturen auf einem vordefinierten Wafermaterial. Das Frontend umfasst alle Prozessierungsschritte zur Strukturierung des fertig gewachsenen Wafers und das Backend fasst alle weiteren Arbeitsschritte vom ersten Aufteilen des Wafers bis zum fertigen Lasersystem zusammen.

Epitaxie

Die Eigenschaften der geplanten neuen Laserchips sind abhängig von den Materialien, den Schichtdicken und deren Anordnung. Diese Heterostrukturen auf dem GaSb-Wafer müssen zunächst geplant werden, bevor sie gewachsen werden können. Die Planung basiert auf den Theorien, die in den Grundlagen (vgl. Kapitel 2.1) vorgestellt wurden. Nach Vorgaben von Dr. J. Sacher, Dr. M. Honsberg, A. Black und mir wurde durch Frau Black eine Simulation mit der Software (Synopsys RSoft) durchgeführt. Für die ersten Halbleiterlaser wurden nur je eine Gleichung für die Dichte der Elektronen und die Dichte der Photonen in der aktiven Region genutzt [92]. Um passgenau die gewünschten Lasereigenschaften zu erzielen, werden bei neueren Berechnungen mehr Variablen und Gleichungen wie beispielsweise die beschriebenen Ratengleichungen (Gleichung 2 und 3) oder auch die Zufuhr von Ladungsträgern in die aktive Region betrachtet. Die Ratengleichung führt im Allgemeinen zu mehreren Lösungen, die von der Software berechnet werden. Im weiteren Verlauf werden nicht zielführende Lösungen durch die Variation der Variablen identifiziert und zusammen mit den physikalisch nicht möglichen Lösungen entfernt. So bleibt meist nur noch eine mögliche Lösung übrig.

Ist die aktive Region des Lasers simuliert, müssen noch die einhüllenden Schichten definiert werden. Diese Mantelschichten müssen so gewählt werden, dass es zwischen dem Wafer und der aktiven Region keine größeren Gitterkonstantensprünge gibt, die so viel Verspannungen in diesen Multilayer einbrächten, dass die Schichten voneinander abplatzen würden. Die Ladungsträgerdichte in den Mantelschichten kann mit Hilfe von Dotierstoffen für einen besseren Ladungsträgerfluss noch beeinflusst werden.

Die geplanten Schichten werden dann mit der Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy, kurz MBE) auf den Wafer aufgewachsen. Da die MBE von einem Dienstleister durchgeführt wird, wird diese hier nicht im Detail erläutert. Bei der Molekularstrahlepitaxie werden im Ultrahochvakuum (UHV) die Effusionszellen mit den entsprechenden Materialien erhitzt, um die Abscheidung in der Gasphase zu realisieren. Eine detaillierte Ausführung zur Molekularstrahlepitaxie enthält das Buch von Marian Herman und Helmut Sitter [93]. Ein Beispiel einer MBE-Anlage ist in Abbildung 17 zu sehen.

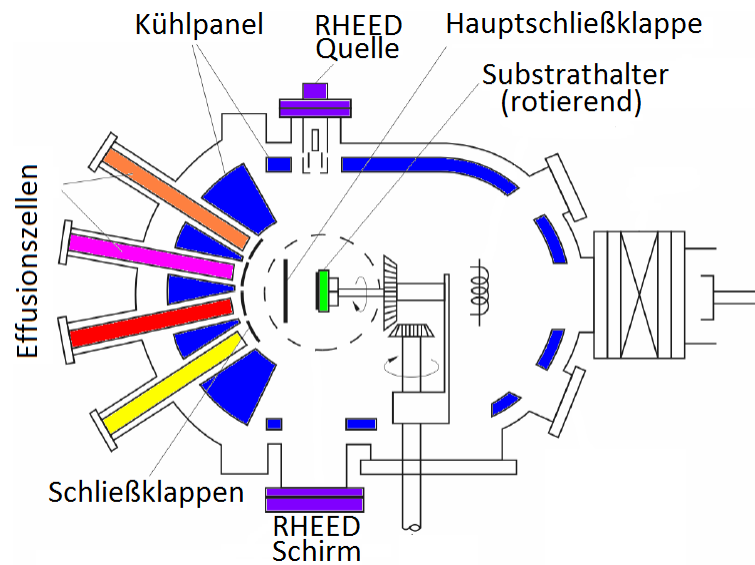


Abbildung 17: Darstellung einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage mit UHV-Kammer und Halbleitermaterialien in den Effusionszellen [94]

Frontend

Der aus der Epitaxie kommende Wafer wird nun im Frontend strukturiert. Durch mehrere Ätzschritte werden mittels UV-Photolack, Quarzglas-Masken mit Chrom-Strukturen und UV-Licht einzelne Bereiche wie der erhöhte Wellenleiter (engl. Ridge Waveguide) geschützt und die ungeschützten Bereiche weggeätzt. Hierfür wird ein Trockenätzverfahren verwendet. Dieses Verfahren benutzt das Reaktive Ionenätzen (engl. reactive ion etching, kurz RIE), das induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma, kurz ICP) als Ionenquelle verwendet. Dieses Ätzprinzip und die Arbeitsschritte des Frontend sind in Abbildung 18 zu sehen. Im Anschluss an die Ätzschritte werden, wenn dies gewollt ist, DFB-Gitter mit der Elektronenstrahlolithographie definiert und mit chemisch unterstütztem Ionenstrahlätzen (engl. chemically assisted Ion Beam Etching, kurz CAIBE) in die Mantelschicht übertragen. Alternativ kann auch wiederum das ICP-E verwendet werden. Der Elektronenstrahl wird hier auf Grund der höheren Präzision zum Schreiben der feineren Gitter-Strukturen der ansonsten verwendeten Photolithographie mit Masken vorgezogen. In der weiteren Verarbeitung wird auf die Oberseite des Wafers eine Isolierschicht aufgetragen (siehe Abbildung 18(iv)), welche zusammen mit einer ggf. ausgebildeten Oxid-Schicht auf dem Wellenleiter weggeätzt wird (siehe Abbildung 18(vi)). Anschließend wird die Kontaktmetallisierung auf Ober- und Unterseite des Wafers aufgebracht. Auf beide Seiten werden zuvor durch Photolithographie Bereiche mit Photolack geschützt. Dieser wird später mit dem ungewollten Auftrag abgezogen. Beide Metallisierungen können aus mehreren Metallschichten bestehen und können mittels Sputtern, Galvanisieren oder auch Aufdampfen hergestellt werden. Vor der Metallisierung der Unterseite des Wafers wird dieser noch auf eine Gesamtdicke von rund $120\text{ }\mu\text{m}$ – $150\text{ }\mu\text{m}$ durch Schleifen abgedünnt.

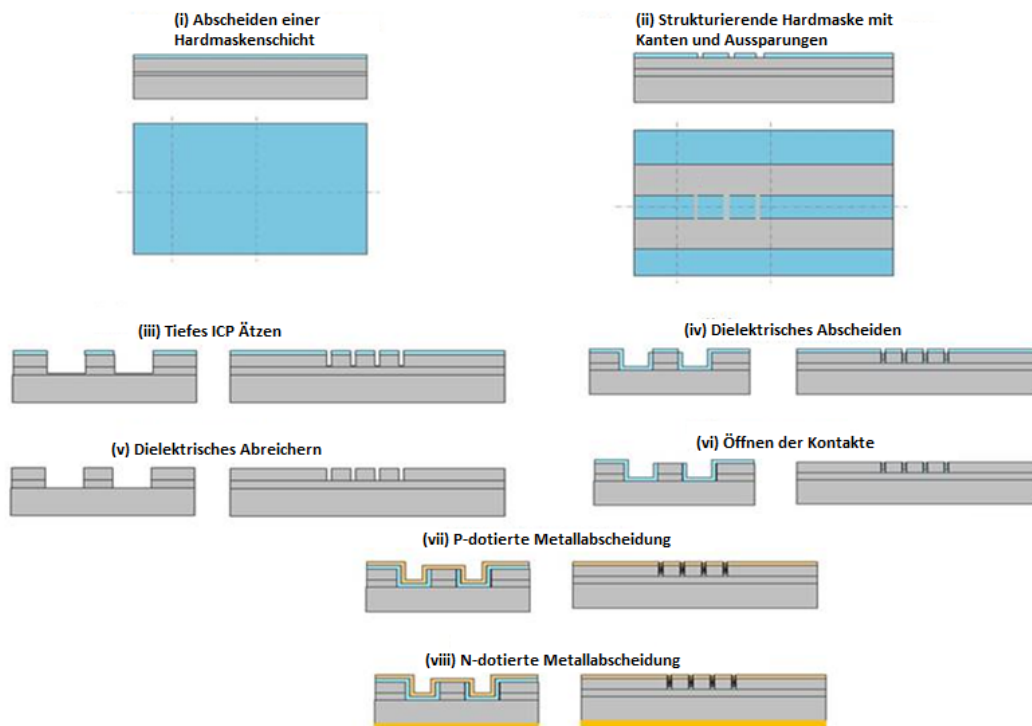


Abbildung 18: Darstellung des Ätzverfahrens zur Strukturierung des Halbleiterwafers [95]

Backend

Die strukturierten Wafer müssen nun, um einzelne Dioden nutzen zu können, noch geteilt werden. Dies geschieht intern mit einer Ritz- und Brechmaschine (Loomis LSD-100). Hiermit werden die Wafer in Viertel, Segmente, Riegel, Barren oder Einzelchips geteilt. Dazu wird mit einer Diamantspitze in den Wafer eine kurze Linie geritzt. Unter dieser Linie liegt eine scharf angeschliffene Edelstahlkante, die auf der einen Seite in einem Winkel von 5° abfällt. Führt das Spaltrad nun mit leichtem Druck über den Ritz, entsteht hier ein Bruch entlang der Kristallebene und der Edelstahlkante. Dieser Bruch wird bei der fortschreitenden Bewegung des Spaltrades über den ganzen Wafer vorangetrieben. Die Loomis LSD-100 und das Spaltradprinzip sind in Abbildung 19 zu sehen.

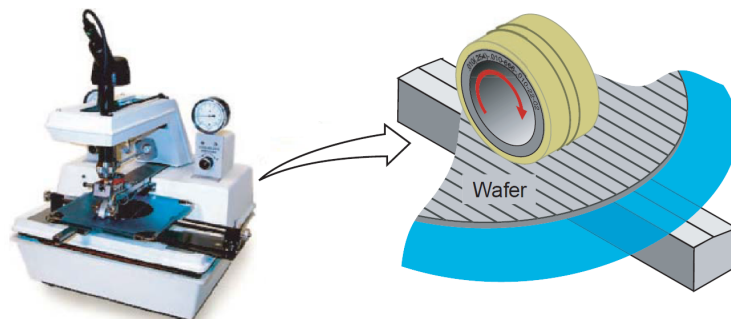


Abbildung 19: Ritz- und Brechmaschine (Loomis LSD-100) [96]

Die vereinzelt Laser werden im Backend zu Lasersystemen aufgebaut. Hierfür werden die Laserchips auf Zwischenträger (engl. Submount) befestigt. Auf den Submounts sind dazu vorgesehene Lötfelder, die an einer Lötstation (Cammax Precima DB600) erwärmt werden. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über Golddrähte, die mittels Kugel-Keil-Bonden (engl. Ball-Wedge-Bonding) aufgebracht werden. Die Funktionsweise des Kugel-Keil-Bondens wird in Abbildung 20 dargestellt. Der Drahtbonder (Kulicke Soffa 4524) verbindet die Oberseite des Laserchips, im Allgemeinen die Anode, mit der für diese vorgesehene Kontaktfläche auf dem Submount. Die Golddrähte haben einen Durchmesser von 25 μm . Der Draht wird durch eine Keramikkapillare geführt. Vor dem Setzen des ersten Kontaktes wird durch eine kleine elektrische Entladung das Gold angeschmolzen (Abb. 20 1.), wodurch sich auf Grund der Oberflächenspannung eine Kugel ausbildet (Abb. 20 2.). Diese Kugel wird nun unter dem Einwirken von Wärme auf die entsprechende Stelle gedrückt (Abb. 20 3.) und durch die Kapillare verformt. Der Draht kann nun zum zweiten Kontakt geführt werden (Abb. 20 4. und 5.), wo beim erneuten Aufdrücken des Drahtes mit der Kapillare der Kontakt hergestellt wird (Abb. 20 6.). Die Verformung beim zweiten Kontakt erhält durch die Kapillare die namensgebende Keilform.

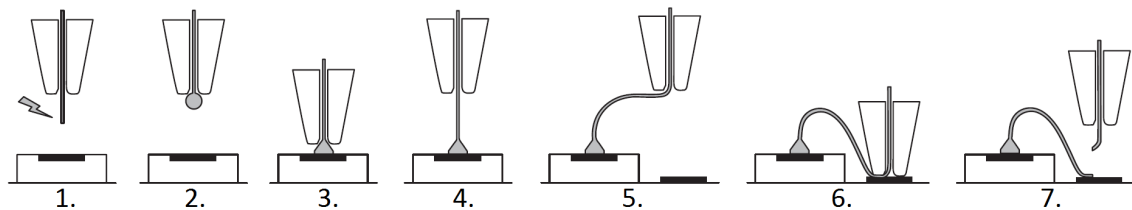


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Kugel-Keil-Drahtbonders mit den einzelnen Prozessschritten [97]

Beschichtung

Die Beschichtungsmethodik ist streng genommen Teil des Backends und wird hier wegen des Stellenwerts für diese Arbeit separat behandelt. Die Beschichtung der Laserfacetten kann an unterschiedlichen Stellen des Backends erfolgen und wird i.A. zwischen den Schritten der Vereinzellung durchgeführt, wenn die Laser noch als Barren oder Riegel vorliegen. Im Allgemeinen erfolgt das HR und/oder AR Coating vor dem Löten auf den Submount oder nach dem Bonden, bevor der Laser verpackt wird (engl. packaging). Das Beschichten der Laser erfolgt in den eigenen Sputteranlagen. Eine schematische Darstellung des Aufbaus einer solchen Sputteranlage ist in Abbildung 21 zu sehen.

Die für diese Arbeit benutzte Sputteranlage besteht aus einer Vakuumkammer mit Silizium-Target, das über einem temperaturstabilisierten Substrathalter montiert ist. Hier wird das Hochfrequenzsputter-Prinzip (Hfr Sputtern) verwendet. Für dieses Hfr Sputtern wird eine hochfrequente Wechselspannung ($\sim 1 \text{ kV}$) zwischen Target und dem zu beschichtenden Substrat angelegt.

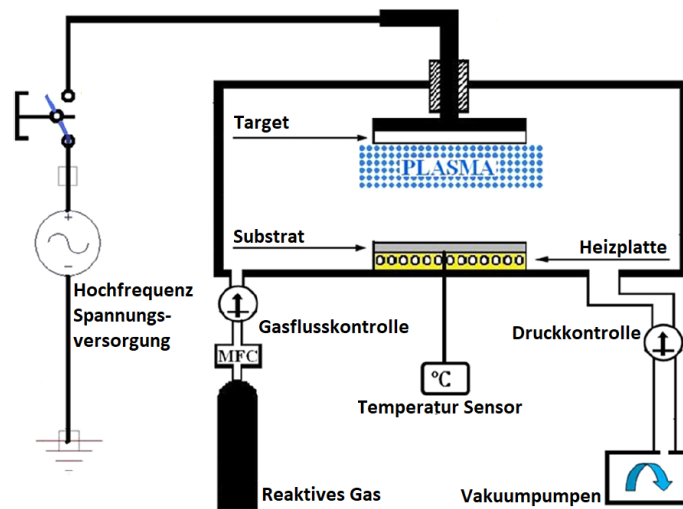


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Sputteranlage [98]

Dazu wird die Frequenz von 13,56 MHz verwendet. Durch das Wechselfeld werden Argonionen und deren Elektronen beschleunigt. Schließlich können die Ionen wegen des deutlich geringeren Ladung-zu-Masse-Verhältnisses dem Wechselfeld (ab $f \geq 50$ kHz) nicht mehr folgen, wodurch das Plasma entsteht. Aufgrund einer sich ausbildenden negativen Spannung am Target bewegen sich die positiv geladenen Ionen in dessen Richtung und lösen dort durch Stöße Siliziumatome aus dem Target. Diese sich selbst ausbildende Gleichspannung ist rund halb so groß wie die angelegte Wechselspannung zur Plasmaerzeugung [99]. Diese Siliziumatome ($n \sim 3, 5$ bei $\lambda = 2 \mu\text{m}$ [100]) setzen sich schließlich als Beschichtung auf den zum Target ausgerichteten Oberflächen der Laser auf dem Substrathalter ab. Durch die zusätzliche Einleitung anderer Gase zum Plasmagas können auch Moleküle auf Siliziumbasis als Beschichtung verwendet werden. Mögliche Gase wären beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff um Siliziumnitrid (Si_3N_4 , $n \sim 2$ bei $\lambda = 2 \mu\text{m}$ [101]) oder Siliziumdioxid (SiO_2 , $n \sim 1,4$ bei $\lambda = 2 \mu\text{m}$ [102]) abzuscheiden. Hier kann durch die Menge des Zuflusses auch ein gewolltes Verhältnis von Siliziumatomen zu Molekülen auf Siliziumbasis eingestellt werden. Durch diese Variation der Zusammensetzung der Beschichtung kann der Brechungsindex ($1,45 \leq n \leq 1,95$) recht flexibel auf die Bedürfnisse des Lasers angepasst werden.

Um den Beschichtungsprozess in-situ zu kontrollieren, wurde zusätzlich noch ein Laserbarrenhalter mit Monitorlaser designt und verbaut (Patentnr. EP 0945 525). Die CAD-Darstellung ist in Abbildung 22 zu sehen. In dieser Darstellung ist ein gebondeter Laser auf einem sogenannten C-Mount gelötet und wird während des Sputtervorgangs betrieben. Die Rückseite des Lasers strahlt hierbei auf einen Detektor für den entsprechenden Wellenlängenbereich. In der Vergrößerung sind die einzelnen Laser zu erkennen. Diese werden eigentlich noch mit einem Abdeckbarren an die Oberfläche der Halterung gedrückt. Der Abdeckbarren wurde der Übersichtlichkeit halber in dieser Zeichnung weggelassen. Durch die dicker werdende Beschichtung verändert sich auch die vom Detektor gemessene Laserleistung. Die zu erwartende Abhängigkeit der Facettenreflektivität und damit der emittierten Laserleistung wird im vorhinein simuliert (vgl. Kap. 4.1.3).

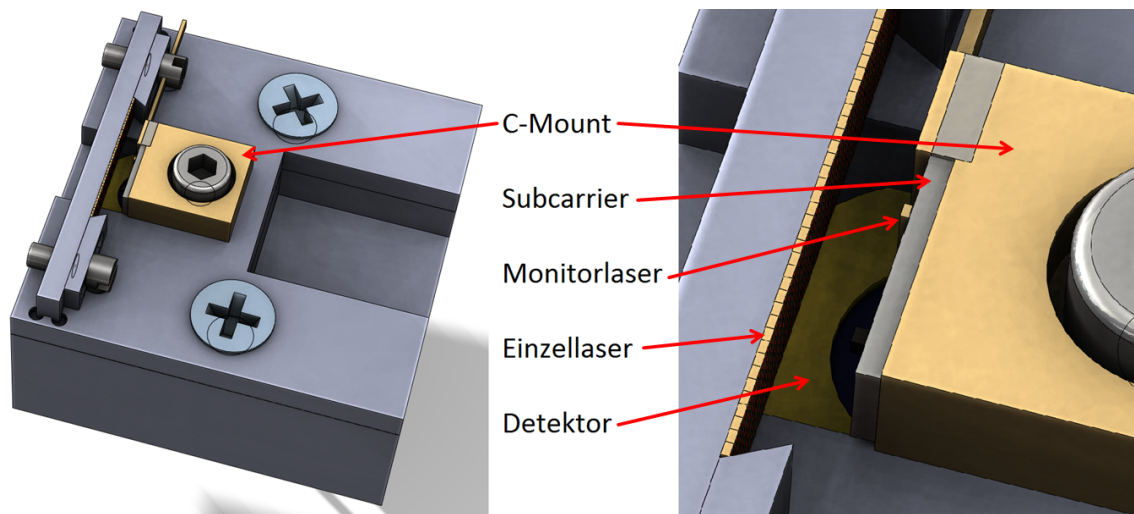


Abbildung 22: Links: CAD Zeichnung des Laserbarrenhalters ohne Abdeckbarren mit Monitorlaser und Detektor. Rechts: Vergrößerte Darstellung des interessanten Bereichs des Laserbarrenhalters.

Die Simulation der aufzubringenden Schichten erfolgt unter Berücksichtigung der Fresnel- (Gleichung 14) sowie Bragg-Bedingungen (Gleichung 16) mit Hilfe des Programms MCalc (©Detlef Arhilger, Leybold Optics). In dieser Software definiert man eine oder mehrere Schichten zusammen mit deren Dicken und Brechungsindizes. Die verwendeten Brechungsindizes beruhen auf vorherigen Messungen. MCalc verwendet für die Berechnung der Reflektivitäten die Gleichungen 14 - 17 aus Kapitel 2.1.4 und setzt die Simulation iterativ für Mehrschichtsysteme fort. Mit diesen Angaben und Formeln berechnet das Programm die prozentuale Transmission bzw. Reflexion des Schichtsystems (siehe Kapitel 4.1.4).

3.2 On-beam bare QEPAS

Die neuen Galliumantimonid-Laser sollen nun in der Gasspektroskopie verwendet werden. Dabei fiel die Wahl auf die Quarz-verstärkte PhotoAkustische Spektroskopie (QEPAS). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein QEPAS-Sensor-System im Labor verwirklicht. Dieses beruht in seiner ursprünglichen Form auf dem System, das 2002 von Anatoliy Kosterev und Frank Tittel [15] vorgestellt wurde. Eine schematische Darstellung des QEPAS-Messsystems ist in Abbildung 23 zu sehen und ein Foto von den optischen Komponenten des Aufbaus wird in Abbildung 24 gezeigt.

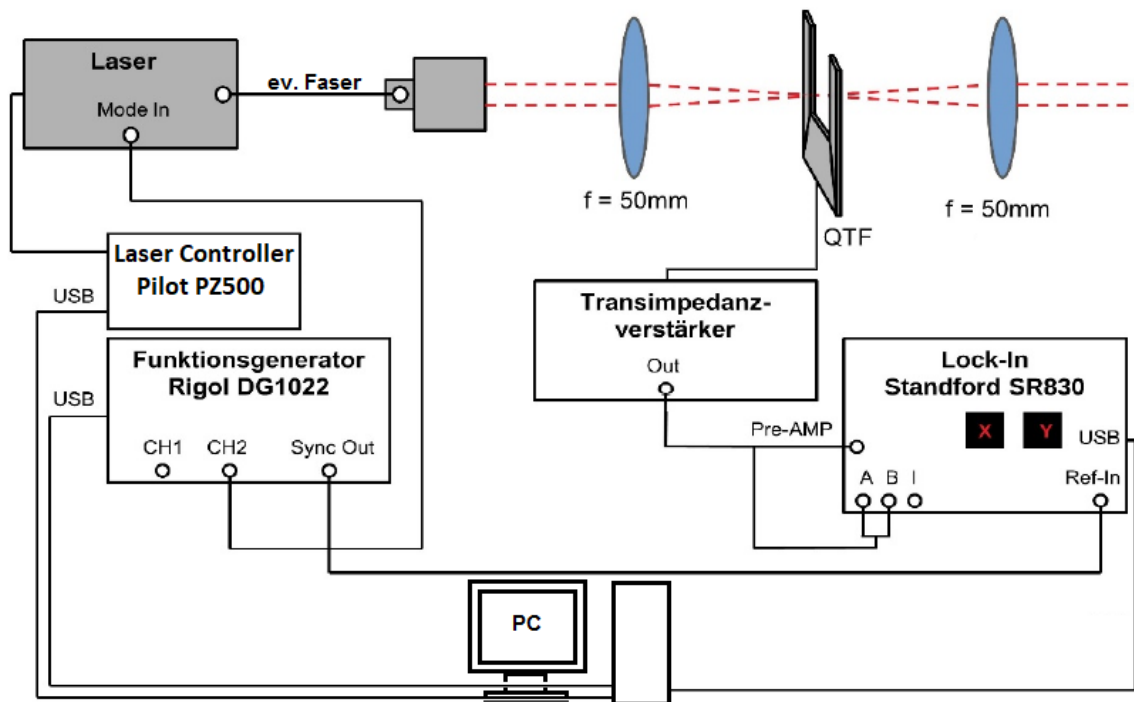


Abbildung 23: Skizze des QEPAS-Aufbaus bestehend aus dem optischen Teil (Laser mit Lasertreiber, Linsen und Messzelle der QTF) und der Auswerteelektronik (TI-Verstärker, Lock-In-Verstärker, Funktionsgenerator und PC). Der Faserausgang des Lasers mit Faserkoppler sowie die zweite Linse sind optional.

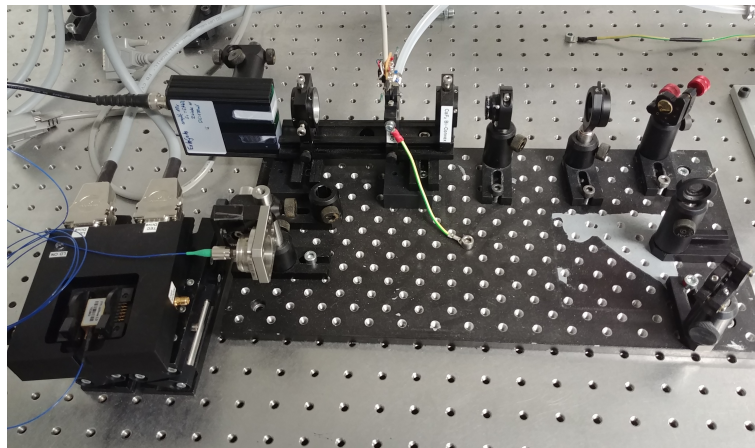


Abbildung 24: Foto der optischen QEPAS-Einheit. Hier wurde hinter der QEPAS-Zelle ein Detektor als Justagehilfe verbaut.

Beginnend beim optischen Teil werden als Anregungsquelle für das jeweilige untersuchte Gas verschiedene Laser mit geeigneter Wellenlänge verwendet. Alle verwendeten Laser werden im CW Betrieb betrieben und dann übermoduliert. Die entsprechenden Laserparameter sind in Kapitel 4.1.4 zu finden. Wie in Abbildung 24 zu sehen ist, wird der Laserstrahl über zwei Goldspiegel (ohne Passivierung) durch

eine Sammellinse (CaF_2 , $T > 90$ für $150 \text{ nm} < \lambda < 8 \mu\text{m}$, $f = 50 \text{ mm}$) geführt. Diese fokussiert den Strahl durch die Lücke zwischen den Beinen der Quarzstimmgabel (EuroQuartz MH32768C), welche in der QEPAS-Zelle positioniert ist. Die hier verwendeten Quarzstimmgabeln sind handelsübliche Stimmgabeln und haben eine Resonanzfrequenz von 2^{15} Hz (32,768 kHz). Die Beine der Stimmgabel haben eine Länge von 3,2 mm, eine Breite sowie eine Dicke von 0,33 mm. Der Abstand zwischen ihnen beträgt 0,3 mm. Metallische Schichten (aus Chrom oder Gold) werden als Elektroden auf der Gabel abgeschieden, um die durch den Piezoeffekt induzierte Spannung weiterzuleiten. Der zuvor fokussierte Laserstrahl wird durch eine zweite Linse gleichen Typs (Thorlabs LB5284) wieder kollimiert und mit einem Photodetektor gemessen. Der Photodetektor dient der einfacheren Strahl-Justage, um durch die Lücke zwischen den Stimmgabelbeinen zu fokussieren und ist unabhängig von der eigentlichen QEPAS-Messung. Die QEPAS-Zelle ist als Zeichnung in Abbildung 25 dargestellt. Die Stimmgabel wird von oben in die Zelle gesteckt und mit dem T-Stück fixiert. Ein Dichtungsring separiert die Messkammer von der Laborluft. Die Zu- und Abfuhr des Probengases erfolgt über zwei Bohrungen auf der rechten Seite in Abbildung 25. Die Klebeflächen für die Fenster sind um 5° geneigt, um Rückreflexe in den Laser zu vermeiden. Wie außerdem zu erkennen ist, wird hier der Laser durch die Stimmgabelbeine geleitet und keine optischen oder akustischen Resonatoren verwendet. Somit handelt es sich hier um einen sogenannten on-beam bare QEPAS-Sensor.

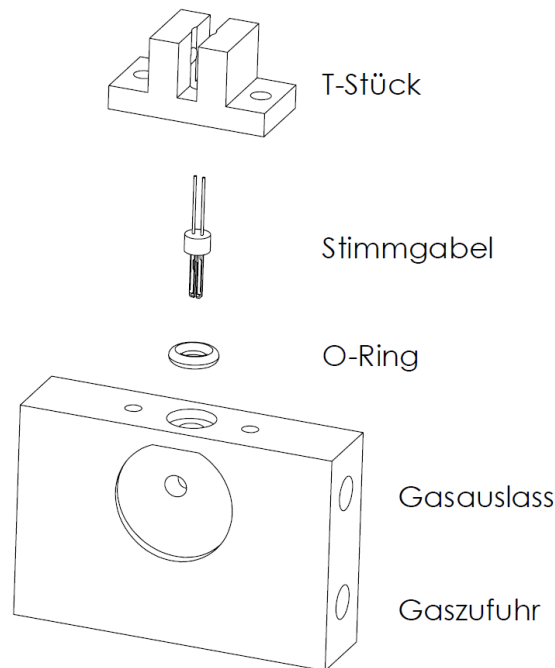


Abbildung 25: QEPAS-Zelle als CAD-Explosionszeichnung.

Dieses Zellendesign wurde zweifach in der firmeneigenen Feinmechanik-Werkstatt produziert und mit Calciumfluorid- (für $\lambda < 8 \mu\text{m}$) bzw. Germanium (für $\lambda > 8 \mu\text{m}$) Fenstern ausgestattet. Eine erste QEPAS-Zelle wurde uns freundlicherweise von Mario Mordmüller (TU Clausthal) zur Verfügung gestellt. Das Design wurde im Verlauf dieser Arbeit leicht verändert (angewinkelte Oberflächen für die Fenster, Gas-

anschlüsse). Die Linsen und die QEPAS-Zelle sind auf einem Schienensystem (Owis SYS 40) montiert, um Winkelfehler auszuschließen. Der Strahlengang enthält zusätzlich 3 Irisblenden, um die Justage beim Laserwechsel zu erleichtern. Alle optischen Komponenten sind auf einem optischen Tisch (Newport RP Reliance) mit pneumatisch vibrationsisolierten Füßen (Newport I-2000) aufgebaut. Die Gaszufuhr erfolgt über einen Massendurchflussregler (engl. mass flow controller, kurz MFC, MKS MFC 10 und MKS PR 4000), der den Gasfluss konstant auf $\dot{V} = 5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ hält. Mittels einer Membranpumpe (Vacuubrand MD 4T) kann der Druck innerhalb der Messkammer variiert werden. Der Druck wird über ein angeschlossenes Federmanometer (Leybold Bourdonvac A) und ein Nadelventil eingestellt.

Der elektronische Teil des Aufbaus verarbeitet das Signal der Stimmgabel (Resonanzfrequenz $f_R \sim 32 \text{ kHz}$). Der von der Stimmgabel kommende Piezostrom wird mit einem Operationsverstärker in Transimpedanzkonfiguration in ein Spannungssignal umgewandelt und leicht verstärkt. Der Transimpedanzverstärker wird hierfür mit 5 V betrieben. Das Spannungssignal wird nun den Eingängen eines Lock-In-Verstärkers (Stanford Research Systems SR830 DSP) zugeführt. Der Lock-In-Verstärker erhält eine Referenzfrequenz vom Funktionsgenerator (Rigol DG1022), mit der auch der Laser übermoduliert wird. Die Messsignale werden elektronisch von einer Software, die uns freundlicherweise von Mario Mordmüller (TU Clausthal) zur Verfügung gestellt wurde, vom Ausgang des Lock-In-Verstärkers ausgelesen.

Die hier verwendeten Stimmgabeln sind dieselben, die auch in Quarzuhren zum Einsatz kommen. Dieser Umstand macht die QEPAS zu einem relativ kostengünstigen und kompakten optischen Sensor.

Resonanzfrequenz-Messung

Wie schon in Kapitel 2.2 dargestellt, weist die Stimmgabel ihre höchste Empfindlichkeit bei ihrer Resonanzfrequenz auf. Diese Resonanzfrequenz muss vor der eigentlichen Messung bestimmt werden. Die Messung der Resonanzfrequenz erfolgt, indem ein Bein der Stimmgabel elektrisch durch den Funktionsgenerator angeregt wird und die Frequenz der Anregung um die vom Hersteller angegebene Resonanzfrequenz ($f_R \sim 32 \text{ kHz}$) herum variiert wird. Die Antwort des zweiten Beins wird ausgelesen und enthält ein Maximum, die Resonanzfrequenz.

QEPAS-Messung

Gemessen wird hier im $2f$ -Modus. Das bedeutet, dass sowohl die Übermodulation des Lasers als auch die Referenzfrequenz für den Lock-In-Verstärker rund 16 kHz entsprechen.

Die Differenz der Signale beider Stimmgabelbeine wird vom Lock-In-Verstärker gebildet, so dass sich äußere Einflüsse, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, zu Null addieren. Um die Referenzfrequenz herum entspricht der Lock-In-Verstärker einem Bandbreitenfilter, dessen Bandbreite hier anti-proportional zur Integrationszeit ist. Somit können Störsignale außerhalb der Bandbreite unterdrückt werden und innerhalb der Bandbreite führen diese Signale zu einer Schwebung am Ausgang.

Diese Unterdrückung ermöglicht dem QEPAS-Sensor die Spurengas-Detektion. Dadurch konnten schon Nachweisgrenzen im Teilchen pro Milliarde (ppb) [65, 66] Bereich publiziert werden. Diese Grenzen beruhen allerdings auf QEPAS-Sensoren, die entweder akustische und/oder optische Resonatoren besitzen. Mit dem hier vorgestellten System werden laut Literatur Nachweisgrenzen im oberen ppm Bereich

erreicht. Bei den aufgenommenen Messreihen wurde für diese Arbeit der Druck innerhalb der Messzelle variiert. Da die Resonanzfrequenz und der Qualitätsfaktor vom Umgebungsdruck abhängig sind, muss zu jeder Messung auch die Resonanzfrequenz neu bestimmt werden. Wie in Kapitel 4.2 zu sehen sein wird, werden die Druckvariationsmessreihen ein Maximum aufweisen, welches durch Extrapolation bestimmt wird. Da sich durch die Druckabhängigkeit sowohl die Bandbreiten als auch die Maxima der Spektren verschieben (siehe Gleichung 45), werden in dieser Arbeit die Flächen unter den QEPAS-Spektren bestimmt. Dies erfolgt über ein MATLAB-Programm, das die Messpunkte in einem vorher definierten Fenster aufaddiert. Dieses Messfenster ist in Abbildung 26 in Rot dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird der Absolutbetrag des Spektrums verwendet. In Abbildung 26 ist als Beispiel die Verarbeitung der QEPAS-Signale der späteren Methan-Messung bei $\lambda \sim 1651$ nm zu sehen. Aus dem Wert der Fläche unter diesem Maximum wird mit der 1σ Methode eine Nachweisgrenze für das untersuchte Gas bestimmt [67]. Hier wird abseits des Messsignals über ein Fenster, das dieselbe Größe wie das Messfenster hat, das Rauschen über die einfache Standardabweichung bestimmt. Das Fenster, aus dem die Standardabweichung berechnet wird, ist in Abbildung 26 blau eingezeichnet. Hieraus kann das Signal-Rausch-Verhältnis berechnet werden, welches mit der bekannten Gaskonzentration der QEPAS-Messungen, eine Nachweisgrenze liefert.

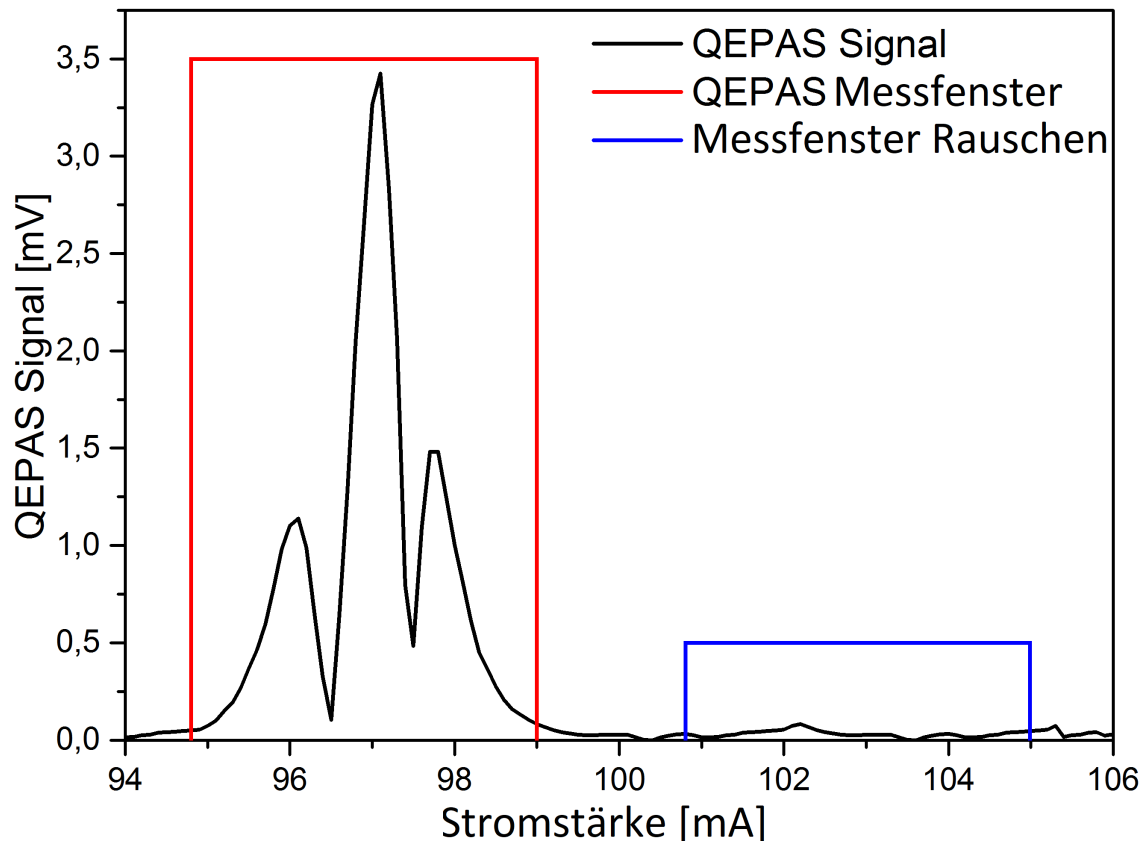


Abbildung 26: Beispieldarstellung der Definition des roten Signal- und des blauen Noise-Fensters bei einer QEPAS-Messung. Hier dargestellt ist die Messung von Methan bei $\lambda \sim 1,651$ μm .

4 Ergebnisse

4.1 Neuartige GaSb-Laser

Im folgenden Kapitel wird auf die durchgeführten Arbeitsschritte eingegangen, die zu den neuartigen Galliumantimonid-Lasern geführt haben. Die Planungen erfolgten mit der Absicht, erst einmal einen Wafer mit 3 Zoll Durchmesser, um eine zentrale Wellenlänge von $1,9\ \mu\text{m}$ bzw. $2,02\ \mu\text{m}$ wachsen und strukturieren zu lassen, um dann mit der abschließenden Backend-Prozessierung selbst am Standort fortzufahren.

4.1.1 Planung

Bevor die Wafer gewachsen und prozessiert werden können, müssen die einzelnen Parameter der Laserchips berechnet bzw. definiert werden. Zuerst muss die Bauform ausgewählt werden. Hier gibt es die prinzipielle „Auswahl“ zwischen Oberflächenemittern und Kantenemittern. Es wurde sich auf Grund der Ausrichtung des Unternehmens auf kantenemittierende, CW-fähige Laserdioden verständigt. Als nächstes gehören die Dimensionen des Chips und des Wellenleiters sowie die Art und Zusammensetzung des Schichtsystems zur Erreichung der gewollten Wellenlänge in die Planungsphase. Ein stark vereinfachtes Modell eines Kantenemitters mit verschiedenen Schichten ist in Abbildung 27 dargestellt.

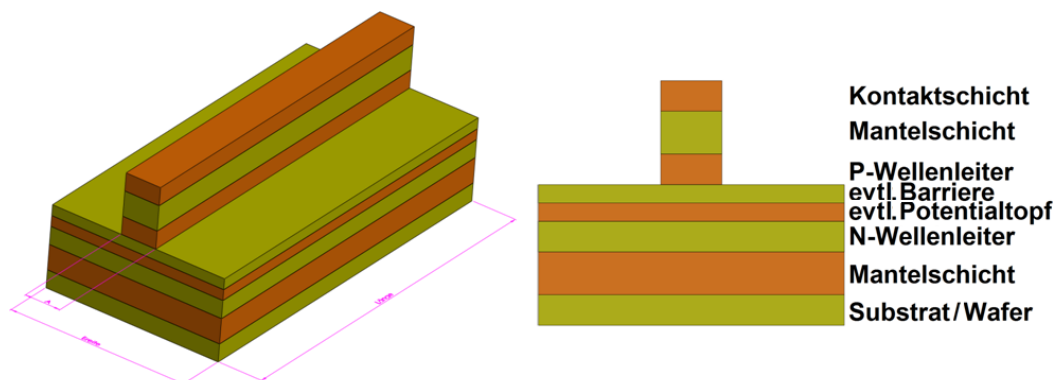


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Schichtsystems eines Kantenemitters

Zur ersten Überlegung gehören die Maße des Laserchips. Die Maße (Länge/Breite/Höhe) können überwiegend mittels Erfahrungswerten eingeschränkt werden. So sind Dioden mit einer geringeren Breite als $250\ \mu\text{m}$ ohne automatisierte Produktion kaum handhabbar. Desweiteren wird die Höhe auf ein Minimum verringert, um unnötige Aufheizungen bedingt durch den angelegten elektrischen Strom zu vermeiden. Die Grenze wird durch das mechanisch stabile Minimum festgelegt und liegt zwischen $120\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$. Die Länge des gesamten Laserchips wird von der Länge des Wellenleiters bestimmt. Hier gilt im Allgemeinen, dass ein längerer Laserchip auch ein größeres Volumen des aktiven Mediums besitzt, woraus eine höhere Leistung resultiert. Die Breite und Höhe des Wellenleiters wird wiederum durch Erfahrungswerte bestimmt. So soll die Höhe nicht $10\ \mu\text{m}$ übersteigen und die Breite des Wellenleiters zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ liegen. Die Länge hängt vom Modenabstand (engl. Mode-Spacing) und dem thermischen

Verhalten des Chips ab. Je länger der Chip ist, desto besser kann er auch kontaktiert und gekühlt werden. Deshalb erfolgt bei einem längeren Chip das thermische Überrollen (vgl. Kap. 2.1.1 und Abb. 3) bei höherem Stromfluss als bei kürzeren Chips. Das Mode-Spacing bezeichnet den Abstand der einzelnen möglichen Moden im Wellenleiter zueinander. In einem längeren Wellenleiter können sich dichter aneinander liegende Moden ausbilden. Die berechneten Modenabstände gegen die Wellenleiter- bzw. die Chip-Längen sind in Abbildung 28 zu sehen. Um von längeren Laserchips schließlich wieder schmalbandige Laserquellen zu erhalten, müsste die Selektivität verbessert werden.

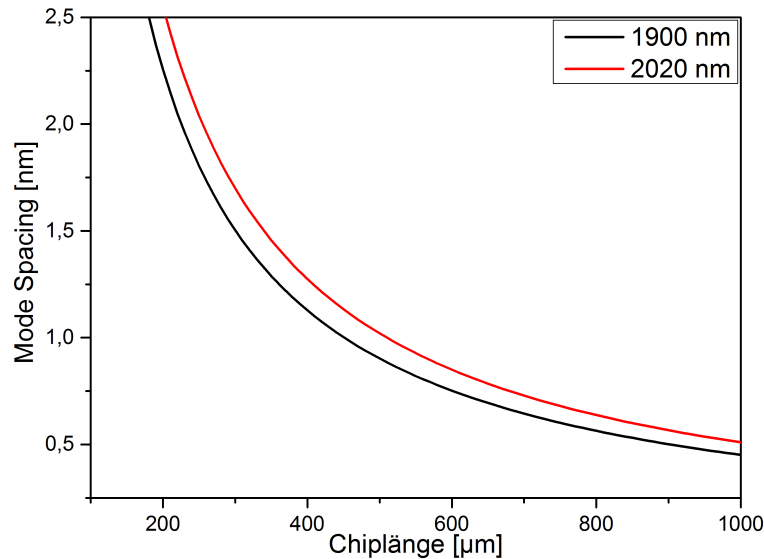


Abbildung 28: Berechneter Moden-Abstand in nm als Funktion der Laserchiplänge in µm

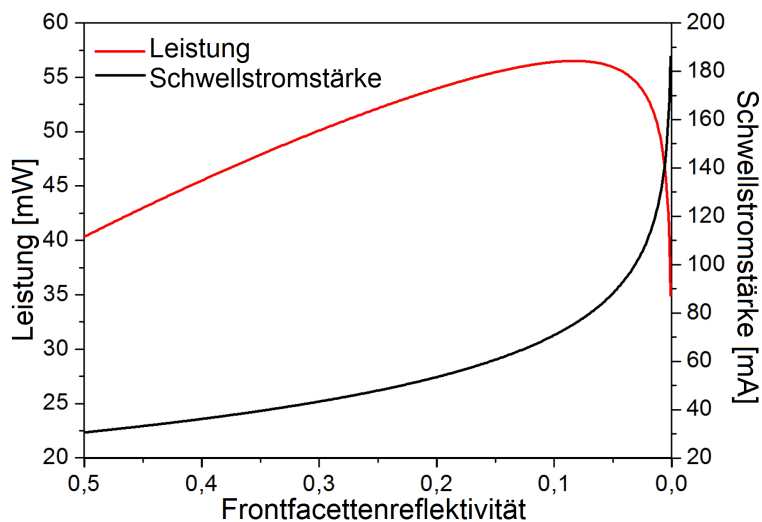


Abbildung 29: Berechnung der optischen Leistung in mW bzw. der Schwellstromstärke in mA gegen die absolute Frontfacetten-Reflektivität [104]. Das Maximum der optischen Leistung liegt bei 8,6% der Frontfacetten-Reflektivität.

Dies kann bei DFB-Lasern durch eine höhere Gitterkonstante des DFB-Gitters und bei Fabry-Perot-Lasern durch eine bessere Antireflexbeschichtung der Frontfacette erreicht werden, welche bei einer Frontfacettenreflektivität von 8,6 % sein Maximum erreicht und danach wieder abfällt (siehe Abbildung 29). Die Erhöhung der Gitterkonstante würde im Falle der DFB-Laser aber wiederum zu höheren internen Verlusten führen. Die hier diskutierten GaSb-Laser werden mit moderaten Spannungen (*ca.* 6 V) betrieben und werden dadurch nicht so stark elektrisch geheizt wie z.B. Quantenkaskadenlaser (*ca.* 12 V). Hierdurch kann die Länge der Chips zwischen 300 μm und 900 μm definiert werden. Für die Adressierung der Wellenlänge kann man entweder „klassische“ Laserdioden mit einer direkten oder indirekten Bandlücke designen andernfalls kann man ggf. auch Potentialtöpfe und -barrieren ausnutzen, wie es in Abbildung 27 zu sehen ist. Beide Laserchip-Designs werden zur Ergebnisfindung bestimmt. Es folgen zunächst die Ergebnisse für die klassischen Laserdioden, die zweite Hälfte dieses Unterkapitels widmet sich dann den Laserchips mit Potentialtöpfen.

Wie bereits dargelegt, soll Galliumantimonid die Grundlage des Lasers bilden, um die schwächeren auf InP-basierten Laser im Übergangsgebiet der beiden Halbleitermaterialien zu ersetzen. Die Bandlücke innerhalb des Halbleiters muss der Energie der jeweiligen Wellenlänge entsprechen. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Formel für die Photonenenergie und wird direkt in der für die Übergänge gängigen Einheit der Elektronenvolt bestimmt:

$$E_g(\lambda) = \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda} \quad (65)$$

Hieraus folgt, dass für den Wafer mit der zentralen Wellenlänge um $\lambda \sim 1,9 \mu\text{m}$ eine Bandlückendifferenz von rund $E_g(1,9 \mu\text{m}) = 0,65 \text{ eV}$ erreicht werden muss und für $\lambda \sim 2,02 \mu\text{m}$ eine Differenz von $E_g(2,02 \mu\text{m}) = 0,61 \text{ eV}$. Betrachtet man hierzu die Darstellung der Bandlückenenergien der bekannten Halbleiterlegierungen in Abbildung 7, so erkennt man, dass die fundamentale, direkte Bandlücke des Galliumantimonids ($E_{g,\text{GaSb}} \sim 0,726 \text{ eV}$) [105] verringert werden kann, indem Indium in die Wellenleiterschicht hinzugefügt wird.

Bereits um 1970 konnte experimentell gezeigt werden, dass für viele Halbleiterlegierungen die niedrigste direkte Bandlücke ohne Potentialtopf ($\Gamma_{15}^v - \Gamma_1^c$) einer annähernd quadratischen Abhängigkeit bezüglich der Stoffmenge einer Komponente folgt [23, 106, 107].

$$E_g(x) = A + B \cdot x + C \cdot x \cdot (1 - x) \quad (66)$$

Hier sind A und B Materialkonstanten des Halbleiters, die abhängig von E_0 am reinen Material bestimmt werden können, C ist der nichtlineare oder Beugungsparameter (engl. Bowing Parameter). Der Bowing Parameter C ist ein Maß für die Änderung des Kristallpotentials mit der Legierungszusammensetzung und wird definiert über die vierfache Standardabweichung von E_0 von der Linearität bei einer äquimolaren Konzentration von $x_{\text{äqui}} = 0,5$.

Für eine wie hier geplante ternäre Halbleiterlegierung ergibt sich für die Bandlücke E_g [23]:

$$E_g(A_xB_{1-x}Z) = x \cdot E_g(AZ) + (1-x) \cdot E_g(BZ) + x \cdot (1-x) \cdot C(A_xB_{1-x}Z) \quad (67)$$

$$\Longleftrightarrow$$

$$E_g(Sb_xGa_{1-x}In) = x \cdot E_g(SbIn) + (1-x) \cdot E_g(GaIn) + x \cdot (1-x) \cdot C(Sb_xGa_{1-x}In) \quad (68)$$

$$\text{mit } E_g(SbIn) = 0,19 \text{ eV}; E_g(GaIn) = 0,72 \text{ eV}; C(Sb_xGa_{1-x}In) = -0,415 \text{ eV}$$

Trägt man die Gleichung 68 in Abhängigkeit vom Indium-Anteil x auf, so erhält man die in Abbildung 30 dargestellte Kurve der möglichen Galliumantimonid Bandlücken, die durch Indium-Zugabe herabgesenkt werden können. Hieraus folgt, dass für ein Laserchipdesign mit direkter Bandlücke für den Wafer mit einer angestrebten zentralen Wellenlänge um $\lambda = 1,9 \mu\text{m}$ ($E_g \sim 0,65 \text{ eV}$) eine Indium-Konzentration von 7% benötigt wird. Für den zweiten Wafer mit einer zentralen Wellenlänge um $\lambda = 2,02 \mu\text{m}$ ($E_g \sim 0,61 \text{ eV}$) werden 11% Indium benötigt.

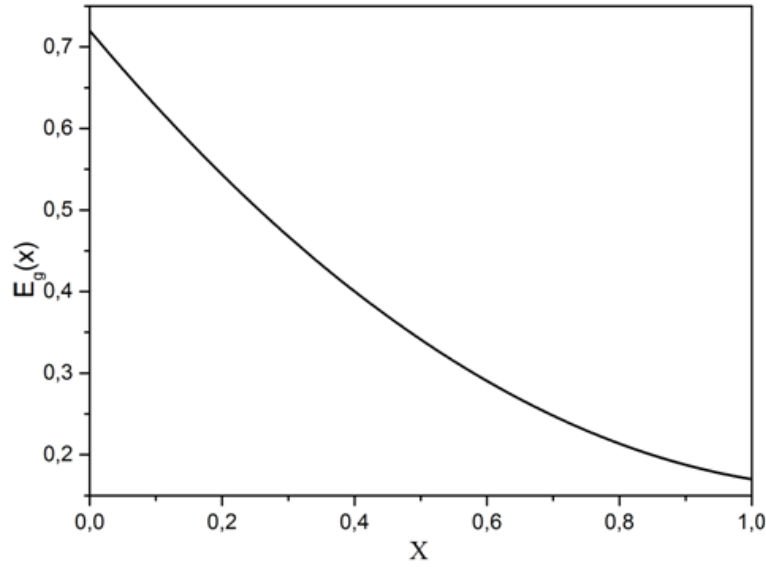


Abbildung 30: Berechnung der Bandlückenenergie $E_g(x)$ über die Bowing-Formel (Gl. 68) gegen Indiumkonzentration x mit den eingesetzten Materialkonstanten $E_{g,GaIn} = 0,72 \text{ eV}$ sowie $E_{g,SbIn} = 0,19 \text{ eV}$ und dem Bowing-Parameter $C_{Sb_xGa_{1-x}In} = -0,415 \text{ eV}$ nach [23].

Die Alternative zu Laserdioden mit klassischer Bandlücke sind Laser mit einem Potentialtopf oder mehreren Potentialtöpfen bzw. einer Übergitterstruktur [37, 108]. Bei der Herstellung von Übergitterstrukturen kann der Anteil des Indiums für beide Wafer gleich gelassen werden. Die Beeinflussung der Bandlücke erfolgt dann über die Dicke des Topfes. Erfahrungsgemäß sind solche Potentialtöpfe rund 10 nm dick und die dazugehörigen Potentialbarrieren rund $1,5$ – bis $2,5$ –mal (hier also rund 15 nm – 25 nm)

so breit wie der Topf [109]. Ein weiterer Vorteil der Nutzung von Potentialtöpfen ist eine höhere optische Verstärkung, so dass mehr Photonen pro Elektron erzeugt werden. Nachteile sind meist ein komplexeres Schichtsystem und eine erhöhte elektrische Betriebsspannung [110].

Wie 2009 von Salhi et al. theoretisch berechnet worden ist, hängt die optimale Anzahl der Potentialtöpfe von den erwarteten Verlusten innerhalb des Laserchips ab [111]. Wie in Abbildung 31 zu sehen, ändert sich der Schwellstrom mit der Anzahl der Potentialtöpfe. Bis zu rund $\alpha \sim 9 \text{ cm}^{-1}$ Verlusten an Modenverstärkung ist ein einzelner Potentialtopf im Bezug auf den Schwellstrom am Besten. Weiter folgen bis $\alpha \sim 16 \text{ cm}^{-1}$ ein Optimum von zwei Töpfen und bis $\alpha \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ ein Ideal von drei Töpfen. Die Betrachtung bis zu 3 Potentialtöpfen reicht für den vorliegenden Fall aus, da auf diesen Wafern nur Fabry-Perot-Dioden mit Verlusten zwischen $\alpha_{FP} = 5 \text{ cm}^{-1} - 10 \text{ cm}^{-1}$ sowie DFB-Laser mit Verlusten zwischen $\alpha_{DFB} = 15 \text{ cm}^{-1} - 20 \text{ cm}^{-1}$ strukturiert werden sollen. Da die Marktanalyse des Unternehmens eine größere Nachfrage nach DFB-Lasern erwarten lässt, werden hier drei Potentialtöpfe als mögliche Anzahl favorisiert.

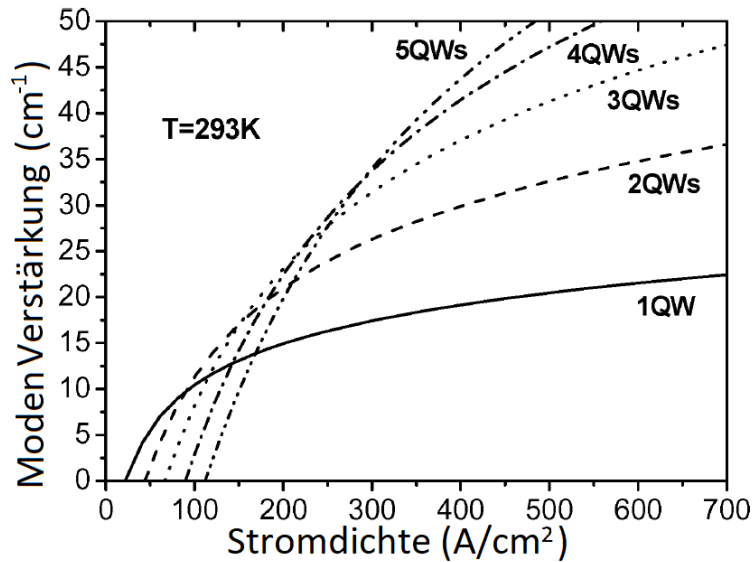


Abbildung 31: Darstellung der modalen Verstärkung in Abhängigkeit von der Stromdichte für eine Variation der Potentialtopfzahl [111]

Die Energieverteilung der Elektronen und Löcher in einem Potentialtopf ist eine komplexe, Nicht-Gleichgewichts-Funktion [112]. Beide Energieverteilungen müssen durch das Lösen der Boltzmann-Gleichung berechnet werden, um Effekte wie spektrales Lochbrennen einzubeziehen. Diese Energieverteilung ist stark an die klassische Dioden-Transport-Gleichung gekoppelt. Eine ganzheitliche Theorie müsste demnach eine Quantentransportnäherung beinhalten, die eine komplette Diode umfasst und alle Übergänge als klassische Transporte beinhaltet, welche wiederum selbst die Lösungen der Maxwell-Gleichungen in einem Hohlraumfeld, hier unser Potentialtopf, erfüllen müssen [113]. Der Lösungsansatz besteht hier im Allgemeinen aus einem iterativen Annäherungsverfahren. Dies wird in kommerziell erhältlichen Rechenprogrammen verwendet, die meist bei den zeitabhängigen Maxwell-Gleichungen starten und dann Übergangswahrscheinlichkeiten mittels Ratengleichungen nutzen. Desweiteren fließt meist

in die Berechnungen eine angenäherte Boltzmann-Gleichung für den Elektronentransport mit ein. Dies alles muss innerhalb von Fermis Goldener Regel im Bezug auf die Emission von Photonen erfolgen [112].

Für die Auswahl der Schichtfolge konnte auf die langjährige Erfahrung der uns freundschaftlich verbundenen State University of New York (SUNY) zurückgegriffen werden. Dr. Leon Shterengas arbeitet dort seit 20 Jahren am Design von Halbleiterlasern mit und ohne Übergitter. Als Dienstleistung stellte Dr. Shterengas uns ein Schichtsystem mit drei Potentialtöpfen zur Verfügung. Das Schichtsystem für $\lambda = 1,9 \mu\text{m}$ ($\lambda = 2,02 \mu\text{m}$) basiert auf einer Indiumkonzentration von $x_{InP} = 25\%$ in 7 nm (10 nm) breiten Potentialtöpfen, die mit Barrieren der Breite 20 nm voneinander getrennt werden. Das Design ist abgeleitet von den bisherigen Arbeiten an GaSb-Lasern dieser Forschergruppe und baut auf den Erkenntnissen bei leicht höheren Wellenlängen ($\lambda \sim 2,3 \mu\text{m}$) auf [113-116]. Die Indium Konzentration und die Schichtdicke der Potentialtöpfe wurden angepasst an den geplanten Wellenlängenbereich. Mit diesem Schichtsystem als Grundlage wurden die Charakteristika der späteren Laser simuliert. Dies geschah in Zusammenarbeit mit einer Expertin für das Programm (Rsoft LaserMod von Synopsys), Frau Amber Black, von unserer Schwesterfirma Sensor Photonics. Alle Simulationen erfolgten unter Voraussetzung von Standardlaborbedingungen ($T = 25^\circ\text{C}$).

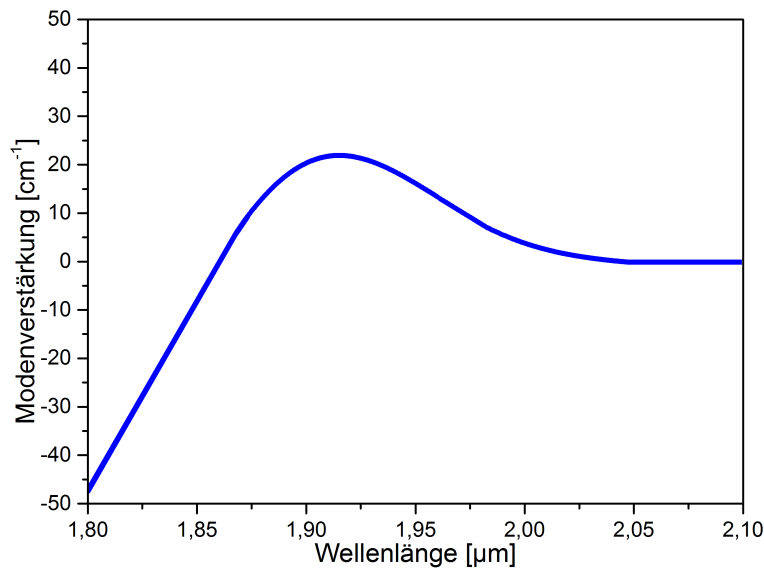


Abbildung 32: Simulation der Modenverstärkung für den Wafer mit zentraler Wellenlänge um $\lambda \sim 1,9 \mu\text{m}$.

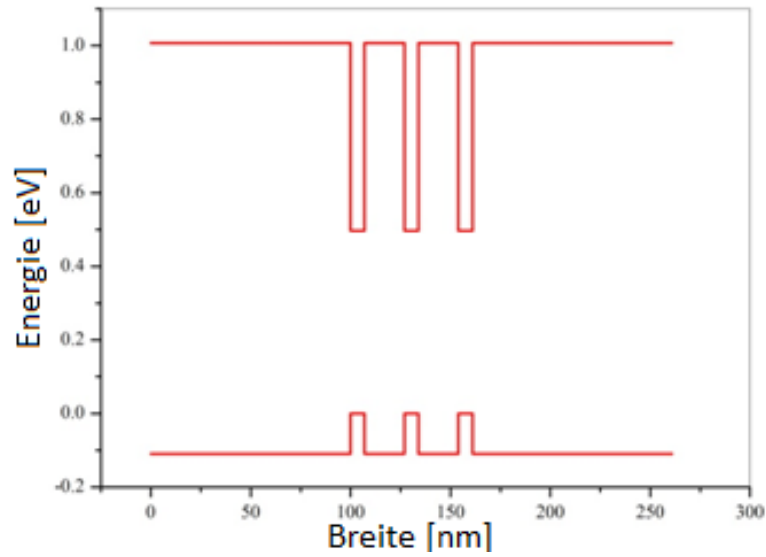


Abbildung 33: Simulation der Bandlücke gegen die Schichtdicken für den 1,9 μm -Wafer. Zu sehen sind die drei Potentialtöpfe dieses Übergitters mit den Barrieren sowie deren Ausdehnung und die Bandlücke.

Die Indiumkonzentration, die Potentialtopfbreite und die Barrierenbreite, also die Parameter, welche die emittierende Wellenlänge definieren, wurden von der State University of New York zur Verfügung gestellt. Auf der Grundlage dieser Parameter kann die Modenverstärkung bestimmt werden. Bei diesem Schritt müssen Randbedingungen im Bezug auf die internen Verluste an der Modenverstärkung ($\alpha_{DFB} = 20 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\alpha_{FP} = 7 \text{ cm}^{-1}$) und der späteren Facetten-Reflektivitäten ($R_{HR} = 95\%$ bzw. $R_{AR} = 10\%$) festgelegt werden.

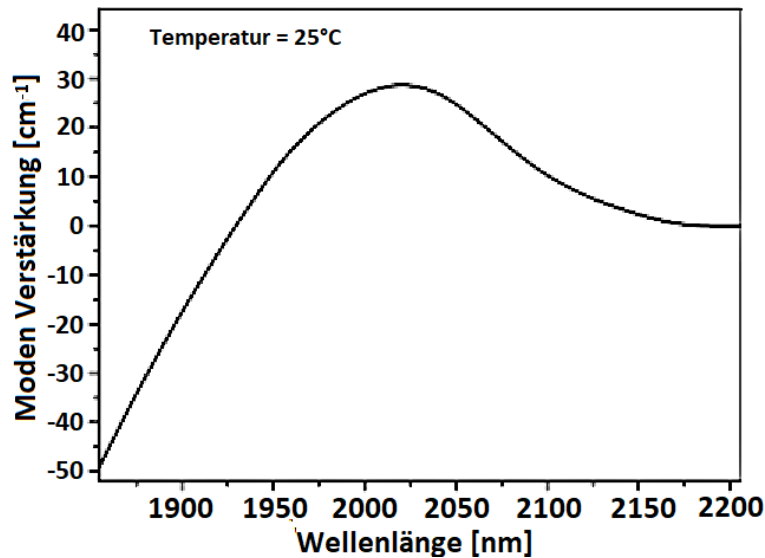


Abbildung 34: Simulation der Modenverstärkung für den Wafer mit zentraler Wellenlänge um $\lambda \sim 2,02 \mu\text{m}$

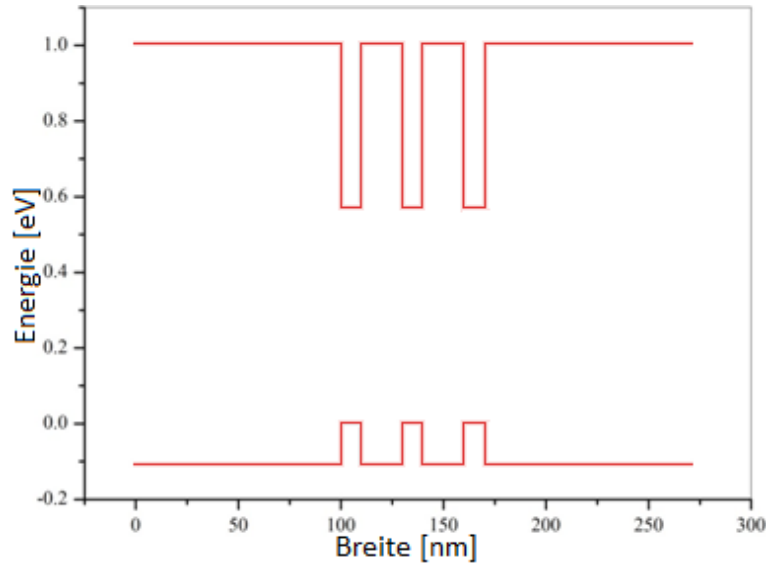


Abbildung 35: Simulation der Bandlücke gegen die Schichtdicken für den 2,02 μm -Wafer. Zu sehen sind die drei Potentialtöpfe dieses Übergitters mit den Barrieren sowie deren Ausdehnung und die Bandlücke.

In Abbildung 32 und 33 ist das Ergebnis der Software-Simulation für den 1,9 μm -Wafer zu sehen, das auf dem Shterengas-Schichtsystem basiert. Wie in Abbildung 32 dargestellt, wird die angestrebte Wellenlänge mit einem Maximum der Modenverstärkung bei $\lambda = 1,9 \mu\text{m}$ erreicht. Das in Abbildung 33 zu sehende Potentialtopfsystem ist das hierfür resultierende Schichtsystem des aktiven Mediums. Man erkennt die Topf-Barrieren-Struktur mit der Bandlücke $E_g = 0,65 \text{ eV}$. Dieselben Simulationen wurden auch für den zweiten Wafer mit der angestrebten zentralen Wellenlänge von $\lambda = 2,02 \mu\text{m}$ ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 und 35 zu sehen. Die angestrebte Wellenlänge wird mit einem Maximum der Modenverstärkung mit $\lambda = 2,02 \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur erreicht, wie in Abbildung 34 zu erkennen ist. Man erkennt in Abbildung 35 wiederum die Topf-Barrieren-Struktur mit der Bandlücke $E_g = 0,61 \text{ eV}$.

Im zweiten Prozessschritt der Diodensimulationen werden nun mit dem erstellten Materialsystem die Chiplängen simuliert sowie für die DFB-Laser das theoretisch optimale Coating bestimmt. Die Simulationen können mit Hilfe der zu Beginn dieses Kapitels gemachten Überlegungen zur thermischen Kontaktierung und zum Modenabstand eingeschränkt werden. Die Ergebnisse der Variation der Diodenlänge für die Fabry-Perot-Laserchips sind in der LI Kurve in Abbildung 36 zu sehen. Hierfür wurden die Parameter der internen Verluste wie gehabt auf $\alpha_{FP} = 7 \text{ cm}^{-1}$ sowie die Frontfacetten-Reflektivität $R_f = 10\%$ festgelegt. Hieraus ergab sich, dass die kürzeren Laser einen niedrigeren Schwellstrom und sogar eine höhere Steigung aufweisen.

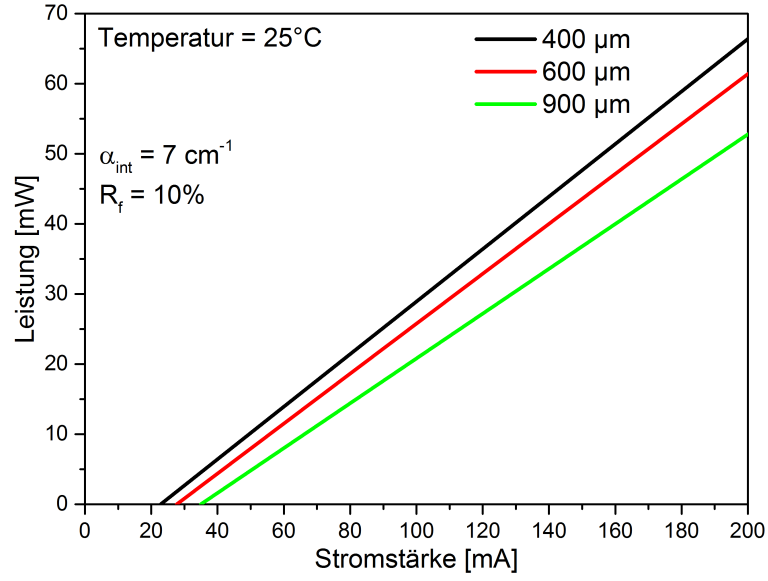


Abbildung 36: Simulation der Leistung-Strom-Kennlinie für FP-Laser mit angenommenen $\alpha_{\text{int}} = 7 \text{ cm}^{-1}$ Verlusten und $R_f = 10\%$ Frontfacetten-Reflektivität

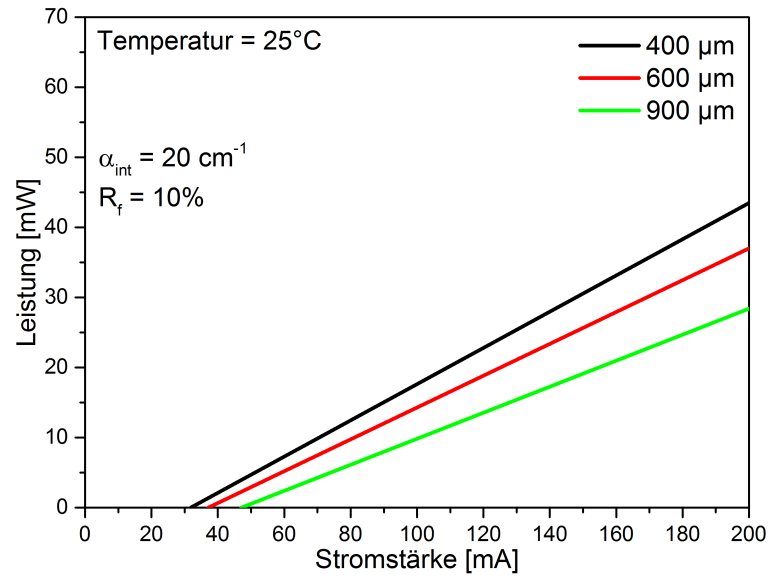


Abbildung 37: Simulation der Leistung-Strom-Kennlinie für DFB-Laser mit angenommenen $\alpha_{\text{int}} = 20 \text{ cm}^{-1}$ Verlusten und $R_f = 10\%$ Frontfacetten-Reflektivität

Die gleichen Ergebnisse zeigen die simulierten LI Kurven für die DFB-Laser auf. Diese sind in Abbildung 37 zu sehen. Hierfür wurden auch die Parameter $\alpha_{\text{DFB}} = 20 \text{ cm}^{-1}$ sowie $R_f = 10\%$ festgelegt. Hieraus ergab sich wie bei den Fabry-Perot-Laserdioden, dass die kürzeren Laser einen niedrigeren Schwellstrom und eine höhere Steigung aufweisen.

Für die DFB-Laser wurden zusätzlich mögliche Facetten-Reflektivitäten simuliert. Die Simulation der

Frontfacetten-Reflektivitäten werden für die Fabry-Perot-Dioden nicht durchgeführt, da hier immer ein höchst mögliches AR-Coating erstellt wird. Dies wurde für eine mittlere Chiplänge von $600\text{ }\mu\text{m}$ und DFB Laser typischen Verlusten von $\alpha_{DFB} = 20\text{ cm}^{-1}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 zu sehen. Man erkennt, dass bei höheren Reflektivitäten R_f der Schwellstrom kleiner ist, danach aber die Steigung des LI Gradienten auch kleiner ist als bei niedrigeren Reflektivitäten. Diese Ergebnisse folgen den allgemeinen Annahmen, da bei höheren Reflektivitäten die Laserschwelle früher erreicht wird. Der niedrigere Gradient folgt, weil durch ein größeres R_f auch höhere Verluste entstehen.

Geplant ist, die Laser auf Wafern mit einem Durchmesser von 3 Zoll ($\sim 76,2\text{ mm}$) wachsen zu lassen. Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, werden die Wafer in vier Viertel unterteilt. Diese haben eine aktiv genutzte Fläche von 2300 mm^2 ($W = 25\text{ mm}$, $L = 23\text{ mm}$). Durch die Größe der nutzbaren Fläche gibt es mehrere Möglichkeiten Variationen, z.B. der Chiplänge, wachsen zu lassen. In den von den vier Vierteln ungenutzten Randgebieten werden Kantenemitter mit Versuchsstrukturen strukturiert.

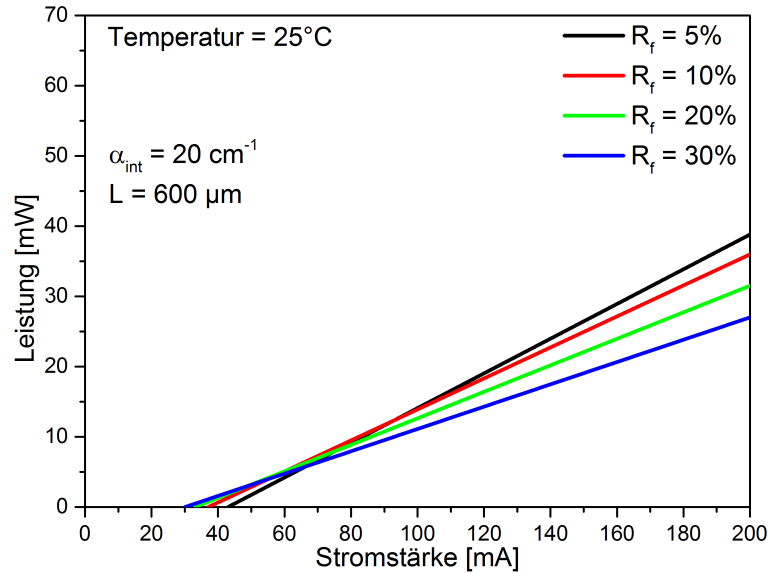


Abbildung 38: Simulation der LI Kennlinien mit Variation der Frontfacettenreflektivitäten für DFB-Laser mit den internen Verlusten $\alpha_{DFB} = 20\text{ cm}^{-1}$ und einer Chiplänge von $L = 600\text{ }\mu\text{m}$.

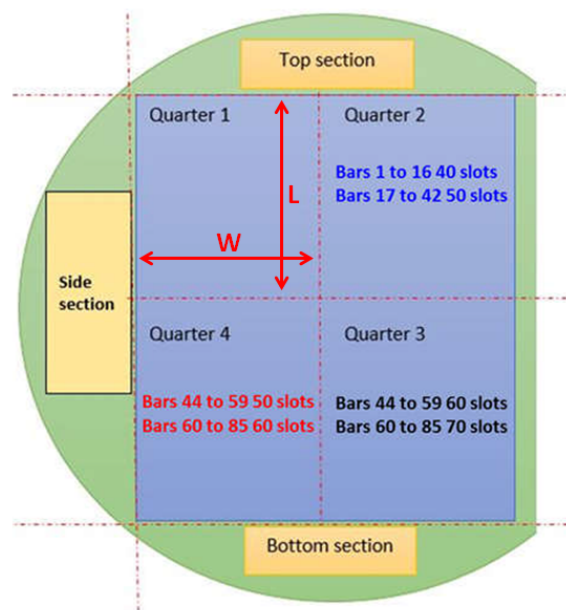


Abbildung 39: Darstellung des Wafer-Layouts mit den vier nummerierten Vierteln ($W = 25$ mm, $L = 23$ mm).

	1900 nm	2020 nm
Bauart	Kantenemitter	Kantenemitter
Dimensionen Chip	$L = 400 \mu\text{m}, 600 \mu\text{m} 900 \mu\text{m};$ $B = 250 \mu\text{m}; H = 120 \mu\text{m}$	$L = 400 \mu\text{m}, 600 \mu\text{m} 900 \mu\text{m};$ $B = 250 \mu\text{m}; H = 120 \mu\text{m}$
Dimensionen Wellenleiter	$B = 3 \mu\text{m}, 4,5 \mu\text{m}$	$B = 3 \mu\text{m}, 4,5 \mu\text{m}$
Potentialtöpfe	3 Stück; $\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{Sb}$; $H = 7$ nm	3 Stück; $\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{Sb}$; $H = 10$ nm
Barriere	$H = 20$ nm	$H = 20$ nm

Tabelle 3: Zusammenfassung der Parameter der Waferplanung

4.1.2 Epitaxie und Frontend

Die Vorgaben aus dem vorherigen Kapitel wurden nun an den Epitaxie-Dienstleister (SUNY, New York, USA) weitergegeben. Dieser bestimmt noch mit seiner Epitaxie-Software die Dicken und die Zusammensetzung der weiteren Zwischenschichten. Diese sind abhängig von der Produktionsanlage des Dienstleisters. Hierfür werden ausgehend vom Galliumantimonid-Substrat weitere (Halb-) Leiter der III. – V. Hauptgruppe, hier Aluminium und Arsen, beigemischt. Dies geschieht zur Stressreduktion im Kristallgitter, was wiederum das Abplatzen einzelner Schichten verhindern soll. Zusätzlich werden die Schichten auf beiden Seiten der Potentialtöpfe dotiert. Die Substrat-Seite wird mit Tellur n-dotiert und die Oberseite/gekappte Seite wird mit Beryllium p-dotiert, um eine passende elektrische Leitfähigkeit zu generieren.

Layer	Description	Material	x	y		PL-WL 1895nm ± 10 nm RT	Thickness (nm)
15	Cap	GaSb			Cap		150
14	graded	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.5 - 0		x=0.5 to 0 grade		50
13	p cladding	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.5	0.04	P-cladding		2000
12	graded	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.3 - 0.5		x=0.3 to 0.5 grade		50
11	p waveguide	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.3	0.03	p-waveguide		100
10	QW	Ga _{1-x} In _x Sb			Quantum Well	1895	7
9	barrier	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.3	0.03	Barrier		20
8	QW	Ga _{1-x} In _x Sb			Quantum Well	1895	7
7	barrier	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.3	0.03	Barrier		20
6	QW	Ga _{1-x} In _x Sb			Quantum Well	1895	7
5	n waveguide	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.3	0.03	n-waveguide		100
4	graded	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.5 - 0.3		x=0.5 to 0.3 grade		50
3	n cladding	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0.5	0.04	n-cladding		2000
2	graded	Al _x Ga _{1-x} AsySb _{1-y}	0 - 0.5		x=0 to 0.5 grade		50
1	buffer	GaSb			buffer		200
GaSb substrate Te doped							

Tabelle 4: Das von SUNY berechnete und bereitgestellte Schichtsystem des Wafers mit $\lambda = 1,9\mu\text{m}$. Dieses Schichtsystem entspricht dem Wafer mit $\lambda = 2,02\mu\text{m}$ abgesehen von den 3 nm dickeren Potentialtöpfen.

Das Wachsen der Schichten auf dem Substrat erfolgt in einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage.

Die Qualitätskontrolle beim Epitaxie-Dienstleister erfolgt über ein Photolumineszenz-Spektrum. Hierfür wird der Wafer mit einer breitbandigen Lichtquelle angeregt und die wieder abgestrahlten Photonen der spontanen Emission spektral untersucht. Die beiden Spektren sind in Abbildung 40 dargestellt. Wie man erkennen kann, wurden die beiden angestrebten Bereiche, um $\lambda = 1,9\mu\text{m}$ und um $\lambda = 2,02\mu\text{m}$, getroffen.

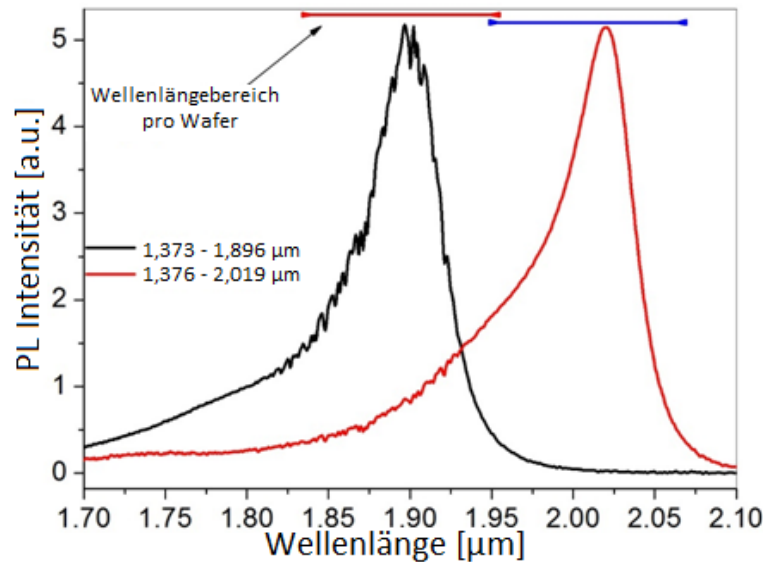


Abbildung 40: Photolumineszenz-Spektren der beiden GaSb-Wafer

Nach der Epitaxie wird der Wafer im Frontend bearbeitet. Zunächst werden die Wellenleiterstege der Kantenemitter geätzt. Der Ätzprozess erfolgt in 2 Schritten. Im ersten Schritt werden zunächst vom

Dienstleister (CST Global, Glasgow, UK) mittels Photolithographie die entsprechenden Areale geschützt. Hierfür wird ein meist positiver Photolack auf den Wafer aufgetragen und durch eine Maske mittels UV-Licht gehärtet. Die im Schatten liegenden Lackanteile verfestigten sich nicht und können entfernt werden. Die Masken für die Photolithographie werden vom entsprechenden Dienstleister (Compugraphics International Ltd., Glenrothes, UK) geliefert und bestehen aus einer Quarzglasscheibe, die mit Chrom entsprechend der Vorgaben beschichtet wurde. Das anschließende Ätzen erfolgt mit dem induktiv gekoppeltem Plasmaionenätzverfahren (ICP-RIE). Die genaue Zusammensetzung des Arbeitsgases ist Geschäftsgeheimnis des Dienstleisters, das aber auf einer Mischung aus H_2 , CH_4 und Cl_2 beruht. In diesem Schritt werden die Wellenleiter zunächst $0,3\,\mu\text{m}$ tief geätzt. Dies ist im linken Teil der Abbildung 41 skizziert. In einem zweiten Prozessschritt werden dann weitere $1,85\,\mu\text{m}$ von der Mantelschicht abgetragen. Dies geschieht ebenfalls mit ICP-E. Hier werden ggf. auch DFB-Gitter realisiert. Die Masken für diesen zweiten Ätzschritt werden allerdings auf Grund der benötigten Genauigkeit mit Elektronenstrahlolithographie geschrieben. Die Elektronenstrahlolithographie wird vom entsprechenden Dienstleister (Kelvin Nanotechnology, Glasgow, UK) durchgeführt. Die Maske für die Elektronenstrahlolithographie wird ebenfalls vom Dienstleister (Compugraphics International Ltd., Glenrothes, UK) digital geliefert. Wie in Abbildung 41 dargestellt ist, koppelt das Gitter über die Distanz von $0,3\,\mu\text{m}$ des ersten Schrittes nur über das evaneszente Feld mit der aktiven Schicht. Nach der Elektronenstrahlolithographie werden auf den Wafer noch die Metallisierungen für die Laser ebenfalls vom Photolithographie-Dienstleister aufgedampft.

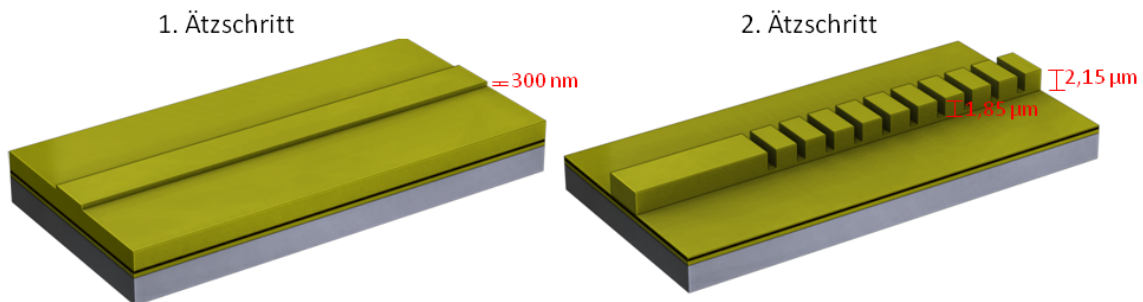


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Ätzschritte des Frontends. Links: Erster Ätzschritt mit 300 nm zur Freilegung des Wellenleiters. Rechts: Zweiter Ätzschritt für weiteren 1850 nm , hier mit Einätzung der DFB-Gitterstrukturen.

Für die Erstellung der Masken für die Elektronenstrahlolithographie werden weitere Gitterparameter benötigt. Die Abstände der Gitterstriche zueinander sind abhängig von der Wellenlänge, die emittiert werden soll und müssen den entsprechenden Bragg-Bedingungen genügen (siehe Kapitel 2.1.3). Die Gitterstegbreite wird aus Erfahrungswerten auf $1\,\mu\text{m}$ definiert. Als letzte Variable bleibt nun noch die Anzahl der Gitterstriche, die mit der Hilfe von Frau Black simuliert worden ist. Die Gitterzahl beeinflusst stark die interne Rückreflexion zur Wellenlängenstabilisierung. Hier muss abgeschätzt werden zwischen einer höheren Strichzahl, welche die Linienbreite verringert und einer niedrigeren Strichzahl, die eine höhere Leistungsabgabe ermöglicht.

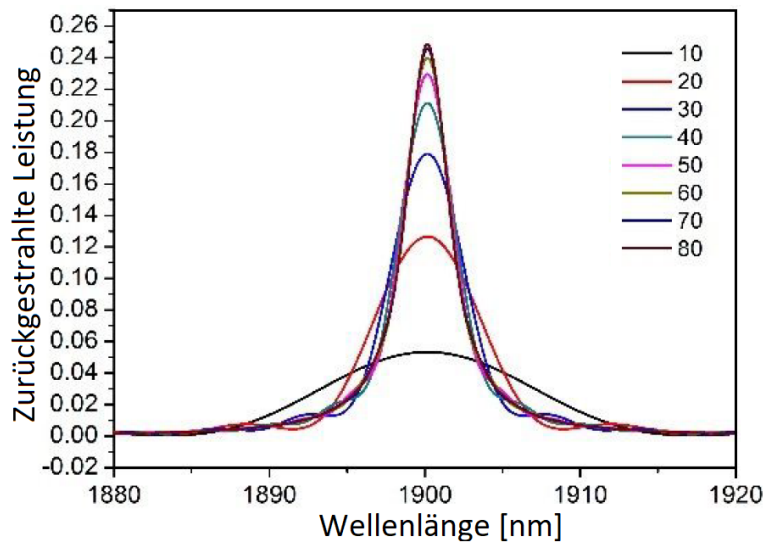


Abbildung 42: Simulation der intern reflektierten Leistungen als Funktion der Wellenlänge und als Variation der DFB-Gitterstrichzahl für den Wafer mit zentraler Wellenlänge um $\lambda \sim 1,9 \mu\text{m}$.

In Abbildung 42 sind die internen reflektierten Leistungen gegen die Wellenlänge zu sehen. Hierbei wird eine Variation der Gitterstrichzahl für eine zentrale Wellenlänge von $1,9 \mu\text{m}$ simuliert. Die beiden folgenden Abbildungen resultieren aus Abbildung 42. Abbildung 43 zeigt die Leistungsmaxima in Abhängigkeit von der Strichzahl und Abbildung 44 stellt die Halbwertsbreite (engl. Full Width at Half Maximum, kurz FWHM) des Kurvenverlaufs aus Abbildung 42 dar. In Abbildung 43 sieht man einen Reflexionsverlauf, der gegen einen Grenzwert von 25% zu laufen scheint. Ein exponentiell abnehmender Lauf mit Limes bei 4 nm ist bei der FWHM in Abbildung 44 zu sehen.

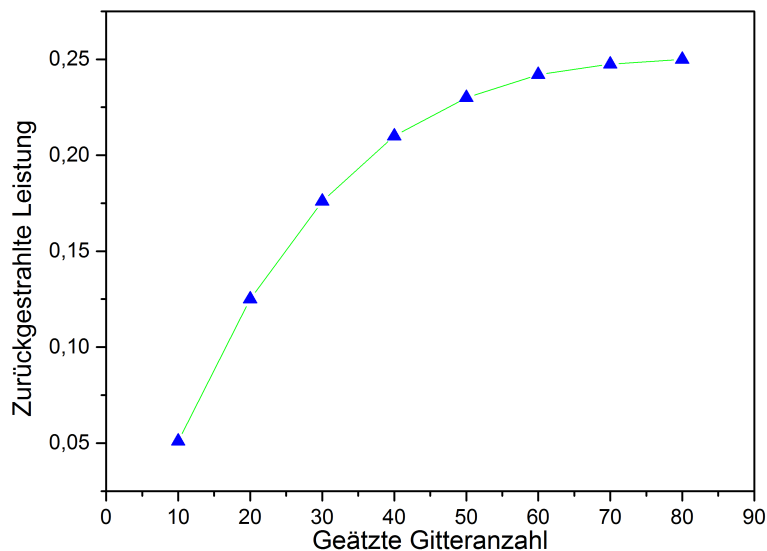


Abbildung 43: Darstellung der maximalen intern reflektierten Leistungen gegen die DFB-Gitterstrichzahl aus Abbildung 42.

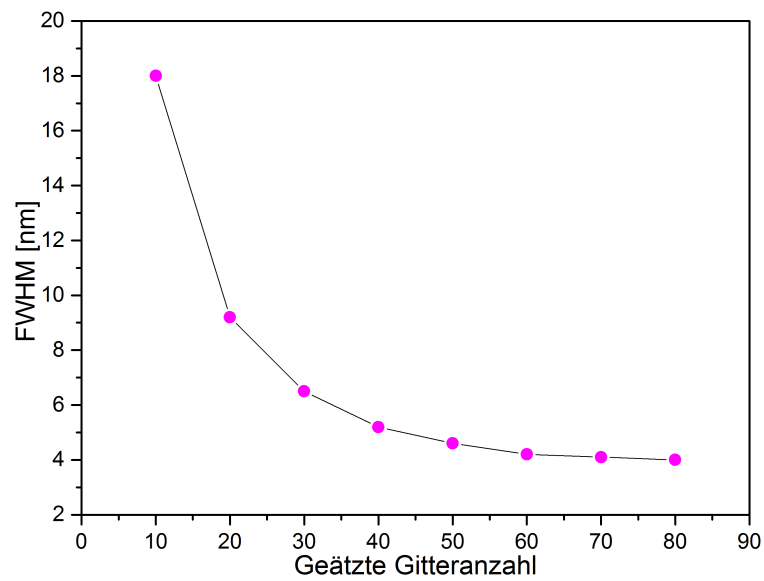


Abbildung 44: Darstellung der FWHM der intern reflektierten Leistungen gegen die DFB-Gitterstrichzahl aus Abbildung 42.

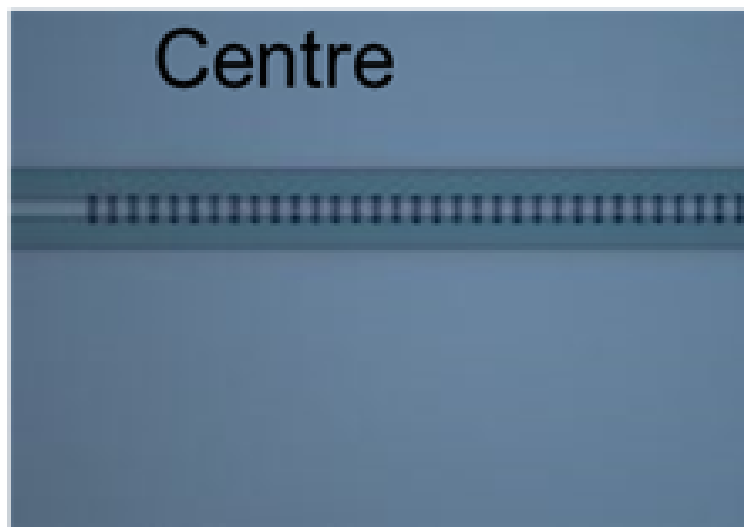


Abbildung 45: Lichtmikroskopische Aufnahme der eingetätzten DFB-Gitterstrukturen im Wellenleiter.

Die Entscheidung wie hoch die Gitterstrichanzahl sein soll, wurde von der Überlegung geprägt, dass man in Abbildung 44 schon im nahezu waagerechten Abschnitt der Funktion sein möchte. Bei der internen Leistungsreflexion waren im vorherigen Unterkapitel Verluste um $\alpha = 20$ angenommen worden. Somit wurde für die DFB-Laser eine Gitterstrichzahl von 40 definiert. Wegen der Menge an zur Verfügung stehenden Dioden auf dem Wafer wurde zusätzlich auch ein Teil der Laser mit 50 Strichen designt. In Abbildung 45 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der DFB-Gitterstrukturen im Wellenleiter einer Diode des 1,9 μm -Wafers zu sehen.

In der weiteren Verarbeitung wird auf die Oberseite des Wafers eine Schicht zur elektrischen Isolierung aufgetragen. Diese wird im Bereich des Wellenleiters wieder zusammen mit einer ggf. sich ausgebildeten Oxid-Schicht weggeätzt, so dass der Wellenleiter elektrisch kontaktierbar ist. Anschließend wird der Wellenleiter mittels Ti-Pt-Au Legierung durch sputtern metallisiert. Eine zweite Metallisierung erfolgt mit Gold galvanisch. Vor beiden Metallauftragungen wurden zu schützende Bereiche mittels Photolithographie abgedeckt. Bevor die Unterseite des Wafers metallisiert wird, wird dieser noch auf eine Gesamtdicke von rund 120 μm heruntergeschliffen. Nach einer erneuten photolithographischen Behandlung wird auch die Unterseite des Wafers mit einer Gold Legierung beschichtet.

Schließlich werden die strukturierten Wafer, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, geteilt. Je nach weiterer Prozessierung werden diese in Viertel, Segmente, Barren oder Einzelchips gebrochen. Eine schematische Darstellung eines Laserchips, der die Epitaxie und das Frontend inklusive DFB-Gitter-Ätzung durchlaufen hat, ist in Abbildung 46 dargestellt.

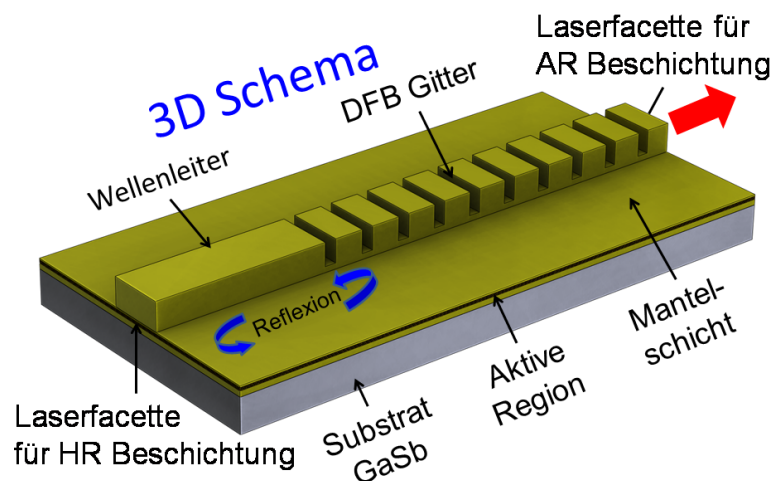


Abbildung 46: Darstellung eines strukturierten DFB-Laserchips mit den in der Epitaxie und im Frontend erzeugten Strukturen und den Laserfacetten.

4.1.3 Coating und Backend

Die Facetten der Laserdioden benötigen noch jeweils eine hoch- und/oder antireflektierende Beschichtung. AR-Beschichtungen werden meist aus einer Schicht hergestellt, wohingegen ein HR-Coating immer aus Schichtpaaren zusammengestellt wird, die zusammen eine effektive Dicke von einer halben Wellenlänge haben. In Tabelle 5 sind die verwendeten Materialien mit den dazugehörigen Brechungsindizes dargestellt. Desweiteren sind hier auch Richtwerte für die Schichtdicken nach den Gleichungen 15 und 17 berechnet. Die Brechungsindizes können, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, noch teilweise für den Beschichtungsprozess angepasst werden, indem die Zusammensetzung variiert wird. Die Simulationen der Beschichtungen erfolgten mit Hilfe des Programms MCalc.

Material	Brechungsindex n	Schichtdicke nach Gl.15 und 17	Quelle
<i>GaSb</i>	3,9		[118]
<i>SiO₂</i>	1,52	328,9 nm	[119]
<i>Si₃N₄</i>	1,98	252,5 nm	[120]
<i>Si</i>	3,45	144,9 nm	[121]
<i>Ta₂O₅</i>	1,79	279,3 nm	[122]
<i>Al₂O₃</i>	1,65	303 nm	[123]

Tabelle 5: Verwendete Materialien, deren Brechungsindizes sowie theoretische Schichtdicken bei $\lambda = 2\mu\text{m}$ und Einschichtsysteme ($k = 1$)

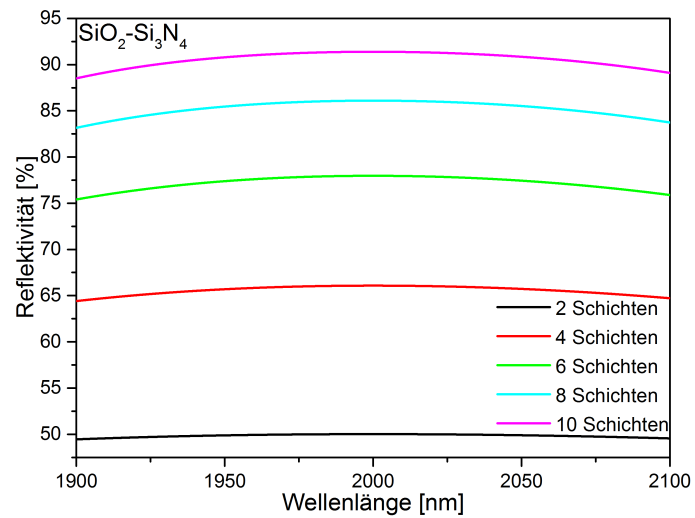


Abbildung 47: Simulierte Reflektivitäten der *SiO₂* – *Si₃N₄* Schichtpaare

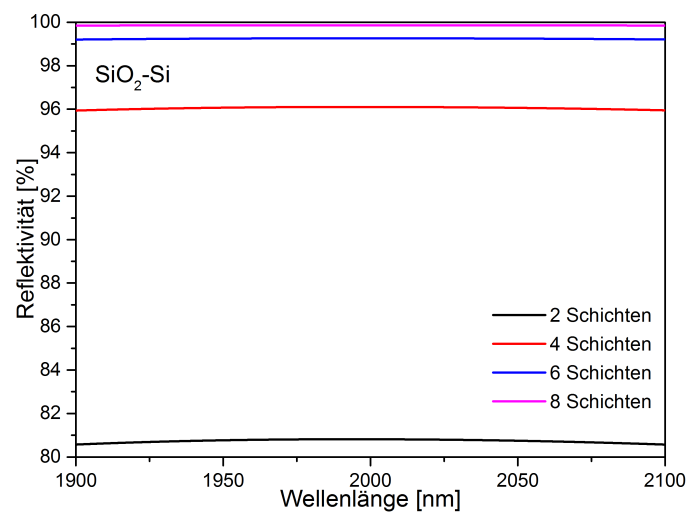


Abbildung 48: Simulierte Reflektivitäten der *SiO₂* – *Si* Schichtpaare

Zunächst wird die HR Beschichtung für verschiedene Materialien simuliert. Die beiden vielversprechendsten Ansätze, $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ und $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, sind in den Abbildungen 47 und 48 dargestellt.

Das Programm simuliert zusätzlich noch das Verhalten einer möglichen in-situ Monitordiode. Diese Option wurde bei den Beschichtungen genutzt. Die Darstellung der simulierten Transmission der Beschichtung sind in den Abbildungen 49 und 50 zu sehen. Die Transmissionsdaten können bei einer vorherigen Normierung auch als relative Laserleistungen interpretiert werden. Hier sind wiederum beide bisher verwendeten Ansätze in Abhängigkeit der einzelnen Schichtdicken dargestellt. Diese Simulationen zeigen den Optimalfall einer Paarbeschichtung. Das Transmissions/Reflexions-Verhalten kann auch absichtlich verschlechtert werden, um andere Werte zu erreichen, indem man die einzelnen effektiven Schichtdicken ($d = \frac{\lambda}{4 \cdot n_z}$ vgl. Gleichung 17) nicht einhält. Die Schichtdicken sind abhängig vom Brechungsindex des Materials und von der Wellenlänge (vgl. Kapitel 2.1.3). Der effektive Brechungsindex folgt aus der Vegardschen Regel.

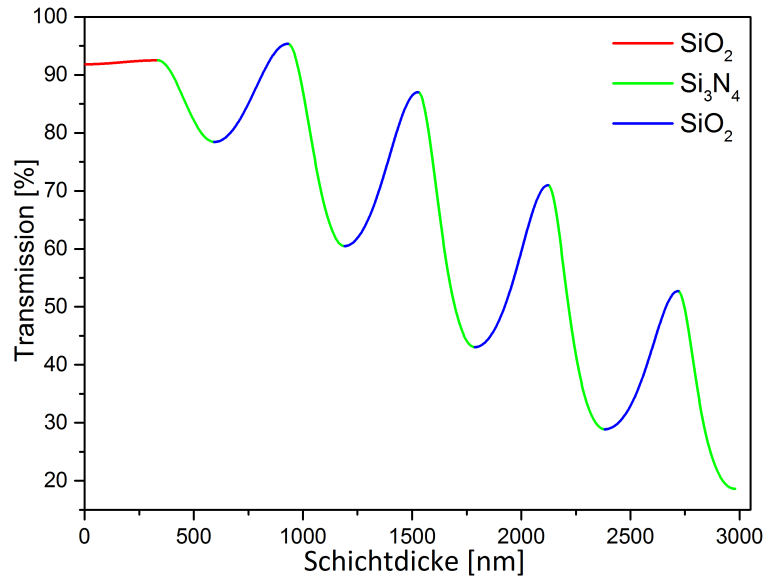


Abbildung 49: Die $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ Schichtpaare als Simulation der Ausgabe des Detektors an der Monitordiode.

In dem hier dargestellten Fall für einen Laser mit zentraler Wellenlänge um $2 \mu\text{m}$ sind die SiO_2 Schichten $d \approx 300 \text{ nm}$, die Si Schichten $d \approx 100 \text{ nm}$ und die Si_3N_4 Schichten $d \approx 250 \text{ nm}$ dick. Welche Beschichtung schließlich verwendet wird, hängt generell vom späteren Laser ab. Man erkennt aus den Simulationen, dass das $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ System bei geringerem Materialauftrag höhere Reflektivitäten erreicht. Dafür ist die Steigung der Kurven in Abbildung 50 auch viel steiler als beim $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$. Im Allgemeinen wird meist das $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ System für diese Wellenlänge bei GaSb basierten Laserchips verwendet werden. Durch die geringeren Steigungen beim $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ in Abbildung 49 wird dieses Materialsystem eher bei Spezialsystemen Verwendung finden, die ein schwächeres HR Coating benötigen und ein Reflexionswert abweichend vom $d = \frac{\lambda}{4 \cdot n_z}$ Wert haben sollen.

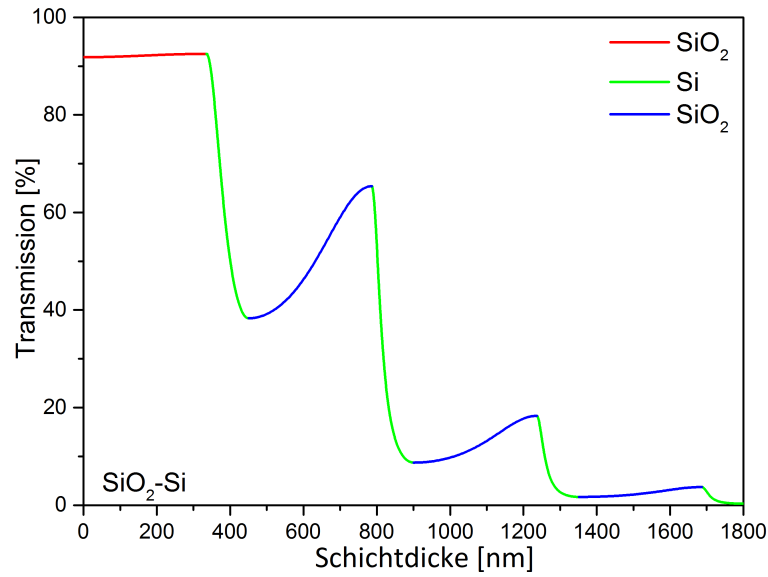


Abbildung 50: Die SiO_2 – Si Schichtpaare als Simulation der Ausgabe des Detektors an der Monitordiode.

Für den in dieser Arbeit verwendeten Laserchip wurden letztendlich je zwei SiO_2 – Si Schichtpaare als Beschichtung verwendet, da hier eine höhere Reflektivität bei einer geringeren Dicke der Gesamtschichtung erreicht wird. Es wird sich auf je zwei Beschichtungspaare beschränkt, da es ab ca. 1 μm aufgetragener Schichtdicken zu Verspannungs- und Haftproblemen kommen kann. Solche Defekte versucht man mit möglichst dünnen Beschichtungen zu umgehen.

Desweiteren muss nun noch die antireflektierende Beschichtung betrachtet werden. Hier führen meist Einzelbeschichtungen zum besten Ergebnis. Die AR-Beschichtung wurde ursprünglich von einem Dienstleister durchgeführt. Das hierfür vom Dienstleister aufgetragene Tantalpentoxid (Ta_2O_5) zusammen mit einer Schicht Al_2O_3 entsprach aber nicht den Spezifikationen (25% Reflektivität anstatt den vereinbarten 5%). Da bei zu hoch reflektierenden Beschichtungen die Dioden zu heiß werden können, mussten diese nachbeschichtet werden. Hierfür wurde auf Grund der in Abbildung 51 zu sehenden Simulationen eine Schicht SiO_2 ausgewählt. Mit weiteren SiO_2 Schichten könnten auch höhere Reflektivitäten eingestellt werden. Dies könnte man bei höheren internen Verlusten machen, um die Photonendichte in der Laserdiode über den Schwellenwert zu heben. Das in-situ Verhalten einer Monitordiode zu dem entsprechenden Schichtsystem ist in Abbildung 52 dargestellt.

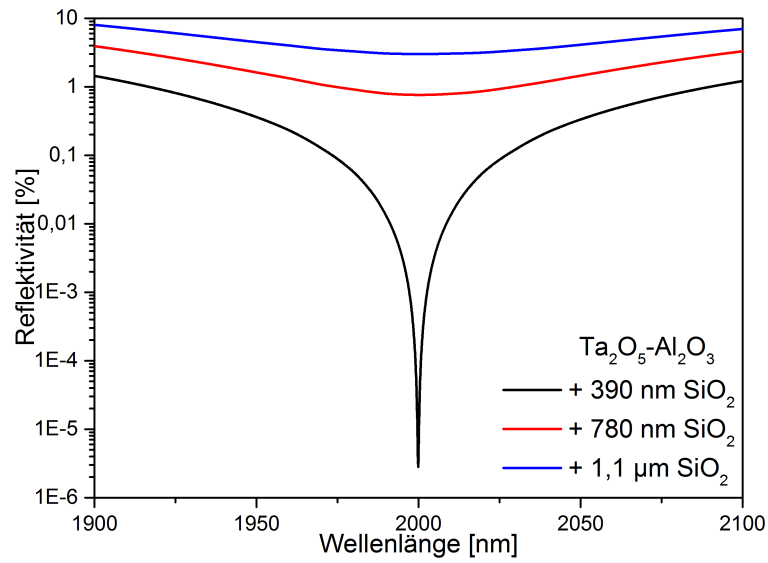


Abbildung 51: Simulierte Reflektivitäten der AR-Beschichtung für einen Laser mit zentraler Wellenlänge um 2 µm.

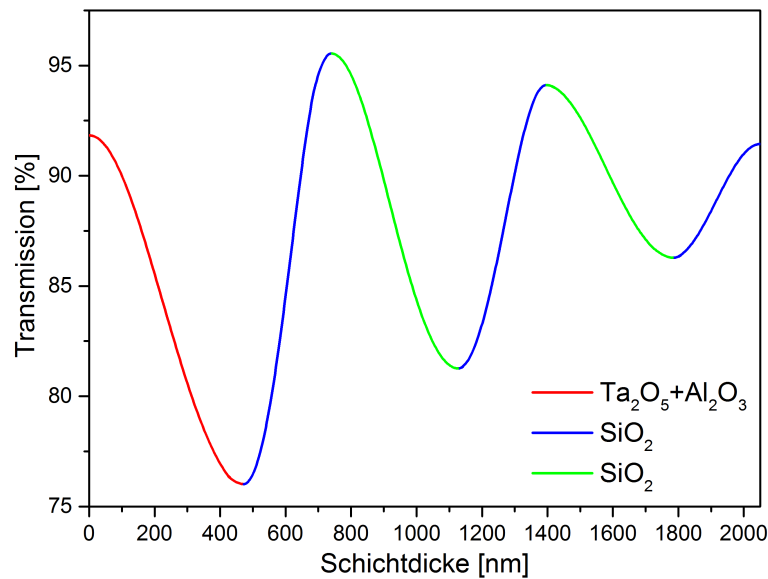


Abbildung 52: Die AR-Beschichtung als Simulation der Ausgabe des Detektors an der Monitordiode. Der SiO_2 Anteil, der hier eine steigende Transmission bewirkt, wurde zur besseren Unterscheidbarkeit Blau aufgetragen und der für die sinkende Transmission Grün.

In dem hier dargestellten Fall für einen Laser mit zentraler Wellenlänge um 2 µm sind die Ta_2O_5 -Schicht $d \approx 200$ nm, die Al_2O_3 -Schicht $d \approx 270$ nm und die SiO_2 -Schichten $d \approx 390$ nm dick.

Welche der Beschichtungen schließlich benutzt wird, hängt von der Bauform des Lasersystems ab, in das die Laserdiode später implementiert werden soll. Manche Lasersysteme erhalten eine Monitorphotodiode, die während des Betriebs die Strahlung auf der HR-Seite detektiert. In diesem Fall wäre also

eine Transmission von annähernd 0% nicht gewollt. Eine weitere Anwendung ist das in-situ-Monitoring beim Sputtern, bei dem eine einhundertprozentige Reflexion nicht gewollt ist. Die nicht vom Dienstleister beschichteten Dioden werden intern mit dem $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ Schichtpaar beschichtet, weil hier mit zwei Schichtpärchen eine simulierte Reflektivität von ca. 96% erreicht wird und die Gesamtschichtdicke unter $1\mu\text{m}$ gehalten werden kann. Während beim HR ansonsten die höchstmögliche Verspiegelung zum Einsatz kommt, ist die Auswahl bei den AR-Coatings wesentlich differenzierter. Hier muss die Diodenart mit einbezogen werden. Fabry-Perot-Laser erhalten immer die bestmögliche Entspiegelung, um später beim Einbau in einen externen Resonator kaum Rückreflexe entstehen zu lassen, die die Wellenlängen-Stabilisation des externen Resonators beeinflusst. Bei DFB-Lasern bevorzugt man eine 10% bis 25% Frontfacettenverspiegelung, da hier die alleinige Rückkopplung der DFB-Gitter im Normalfall nicht zur Aufrechterhaltung des Laser-Betriebs ausreicht. Gegebenenfalls kann es hier auch ausreichen ohne AR Beschichtung zu arbeiten. Beim Übergang von den in dieser Arbeit verwendeten Dioden in Luft beträgt der Reflexionsgrad rund 30%.

Für die neuartigen GaSb-Laserdioden mussten schließlich noch Zwischenträger (engl. Submount oder Subcarrier) geplant, designt und produziert werden. Diese Submounts werden benutzt, um sowohl die Laserdioden als auch ein NTC-Bauteil, als Temperatursensor, auf eine gemeinsame Fläche aufzulöten und über Bonddrähte elektrisch zu kontaktieren. Das Design basiert auf dem hierfür gebräuchlichen Aluminiumnitrid (AlN), das für die elektische Kontaktierung mit einer Titan-Platin-Gold (Ti/Pt/Au) Legierung metallisiert wird. Hier fungiert das Platin als Diffusionsbarriere, das Titan ist für die Haftung am Aluminiumnitrid und das Gold verbessert den Stromfluss. Zusätzlich werden noch die Löt pads mit einer Gold-Zinn (Au/Sn) Legierung metallisiert. Beim Löt pad wurde sich zu Gunsten einer möglichst geringen Schmelztemperatur, dem eutektischen Punkt im Phasendiagramm, für eine Legierung aus 75% Gold und 25% Zinn entschieden.

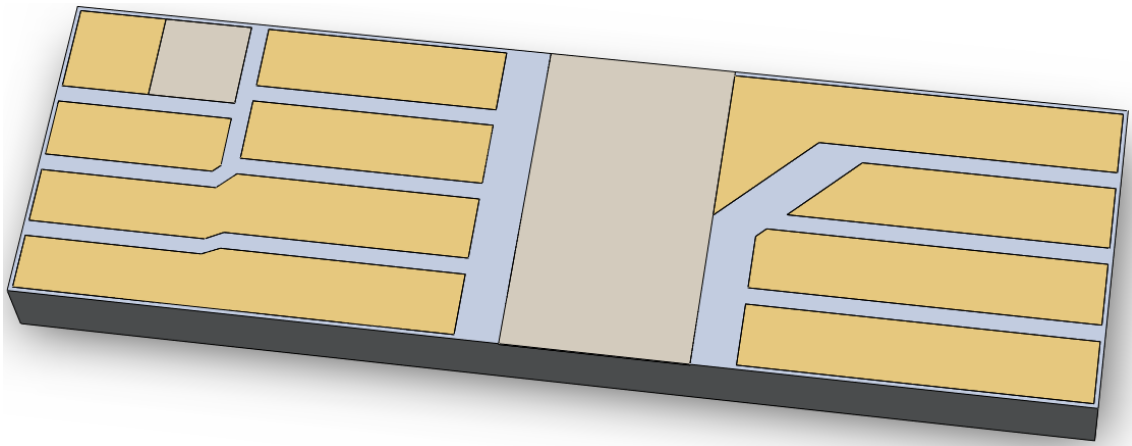


Abbildung 53: CAD-Zeichnung des Submounts. Grau gefärbt sind die Au/Sn metallisierten Lötflächen und gelb gefärbt sind die Ti/Pt/Au metallisierten Bonddflächen.

Grundlegend benötigt der Submount je ein Lötzinnfeld für die Diode und den NTC. Diese Lötzinnfelder sind mit einer Kontaktierungsfläche verbunden, damit auch die abgewandte Seite elektrisch verbunden werden kann. Weitere Kontaktierungsflächen, mit denen dann mehrsegmentige Laserchips abschnittsweise gebondet werden können, müssen ebenfalls bereitgestellt werden. Die Länge des Submounts wurde auf 1,84 mm festgelegt, da dieser auch anderen Produkten des Unternehmens genügen muss. Die CAD-Planung des produzierten Submounts ist in Abbildung 53 zu sehen. Die Submount wurden beim Dienstleister (Hitachi, Tokio, Japan) in Auftrag gegeben.

Für den weiteren Aufbau der GaSb-Laserdioden wurden diese nun auf den parallel produzierten Submount gelötet und mittels Golddrähten gebondet. Dies ist in den Abbildung 54 (a) bis (c) dargestellt. Zu sehen ist hier, exemplarisch für alle anderen, eine 400µm lange Diode vom 2,02µm Wafer mit zentraler Wellenlänge um 2,004 µm. Dieser Laser wird benötigt für die spätere CO_2 -Detektion. Der Submount ist auf einem Peltier-Element montiert, welches hier in einem sogenannten TO39-Gehäuse verbaut ist. In Abbildung 54 sind die Golddrähte leicht zu erkennen, die vom Laser auf den Submount und vom Submount zu den Anschlüssen des Gehäuses gehen. In Abbildung 54(c) ist eine Vergrößerung auf den Laserchip dargestellt. Zu erkennen ist seine Signatur (16H1), die zusammen mit der zweiten Metallisierung der Oberseite des Wafer aufgetragen worden ist. Ebenfalls in dieser Abbildung zu sehen ist der Bonddraht, der die Kontaktmetallisierung des Laserchips mit dem Anodenstecker des TO39-Gehäuses verbindet.

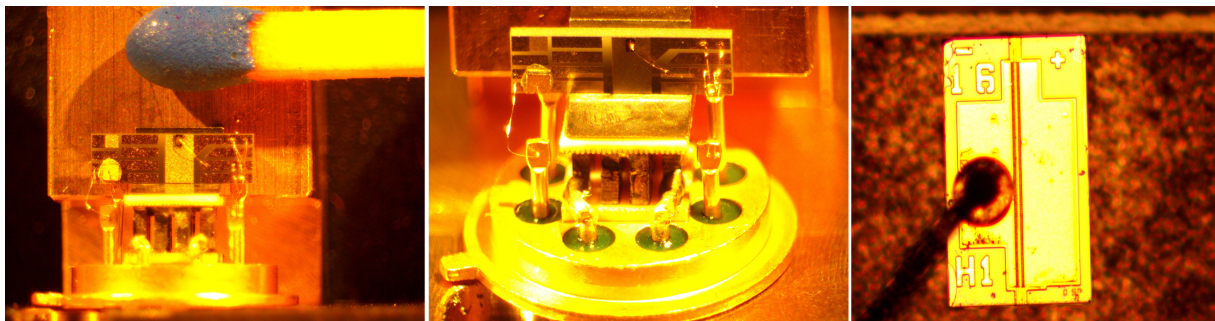


Abbildung 54: Lichtmikroskopische Aufnahmen der aufgelöteten und gebondeten Laserdiode auf dem Submount von Abbildung 53.

Dieser TO-Laser wird schließlich noch über eine Vorstromleiterplatine (engl. Bias-T PCB) mit dem Lasercontroller (Pilot PC500, Sacher Lasertechnik) verbunden. Daraufhin erfolgt die Kollimation des Lasers, hier mit einer Sammellinse. Die Strecke, auf der der Laserstrahl auf einen konstanten Durchmesser eingestellt wurde, beträgt rund 2 Meter.

4.1.4 Charakterisierung

Die nun fertig aufgebauten und kollimierten Laser werden im Folgenden noch charakterisiert. Zunächst wird dies für den Laser mit einer zentralen Wellenlänge um $\lambda \sim 2,004 \mu\text{m}$ durchgeführt. In Abbildung 55 ist oben links die Leistung-Strom-Kennlinie zu sehen. Hier kann ab einem Schwellstrom von $I_{th} \sim 22,3 \text{ mA}$ Laserbetrieb festgestellt werden. Die detektierte Laserleistung steigt schließlich bis auf $P = 20 \text{ mW}$ bei $I = 140 \text{ mA}$ an. Der Laser wird auf eine Stromstärke von $I_{max} = 140 \text{ mA}$ begrenzt, da bei weiterer Erhöhung das thermische Überrollen beginnt bzw. der Laserchip zerstört werden könnte. In Abbildung 55 ist unten links das optische Spektrum dargestellt. Mit diesem wird vorrangig das Seitenmodenunterdrückungsverhältnis (engl. side mode suppression ratio, SMSR) bestimmt. Das SMSR beträgt in diesem Fall $SMSR = 35,59 \text{ dB}$ bei einer angelegten Stromstärke von $I = 100 \text{ mA}$ (*ca.* 10 mW) und einer Diodentemperatur von 20°C . Die Temperatur wird durch das Peltierelement, den NTC und den Lasercontroller in einem geschlossenen Kreislauf konstant mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 \text{ K}$ geregelt. Abbildung 55 zeigt oben rechts das Wellenlängen-Durchstimmverhalten der Laserdiode. Dieses Durchstimmverhalten wird in Abhängigkeit von der Temperatur und der an der Diode anliegenden Stromstärke bestimmt. Wie in der Abbildung zu sehen ist, wurden zwischen 15°C und 30°C bei vier Temperaturen Wellenlängen-Strom-Kennlinien aufgenommen. Hieraus folgt die Möglichkeit den Laser thermisch über einen Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda = 2,5 \text{ nm}$ für eine Temperaturänderung von $\Delta T = 15 \text{ K}$ durchzustimmen. Das elektrische Durchstimmverhalten ermöglicht über einen Scanbereich über $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ für eine angelegte Stromstärkenvariation von $\Delta I = 100 \text{ mA}$. In der Abbildung ist gut das nichtlineare Verhalten der Wellenlängenänderung zu sehen. Dies ist auf die Nichtlinearität des thermischen Widerstands der verwendeten Halbleitermaterialien zurückzuführen. Entgegen diesem nichtlinearen Verhalten kann der relativ kleine Modulationsbereich der späteren QEPAS Messungen ($\Delta I_{QEPAS} \sim 2 \text{ mA} \iff \Delta\lambda \sim 0,04 \text{ nm}$) als linear angenommen werden. Desweiteren werden die Laser mittels direkter Absorption qualifiziert. Mit einer Variation des angelegten Stroms um $I = 110 \text{ mA}$ mit einer Sinusmodulation mit $\Delta I = 75 \text{ mA}$ Spitze zu Spitze (engl. peak to peak) wird CO_2 über einen Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda \sim 1,5 \text{ nm}$ untersucht. Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 55 unten rechts (rote Kurve) zu sehen. Zum Vergleich wurde dem gemessenen Spektrum ein simuliertes Spektrum aus der HITRAN-Datenbank entgegengestellt (schwarze Kurve) [124]. Wie man erkennen kann, stimmen die beiden Spektren gut überein. Für beide Spektren wurden die externen Parameter aneinander angepasst auf $P = 0,0045 \text{ atm}$ und $T = 25^\circ\text{C}$.

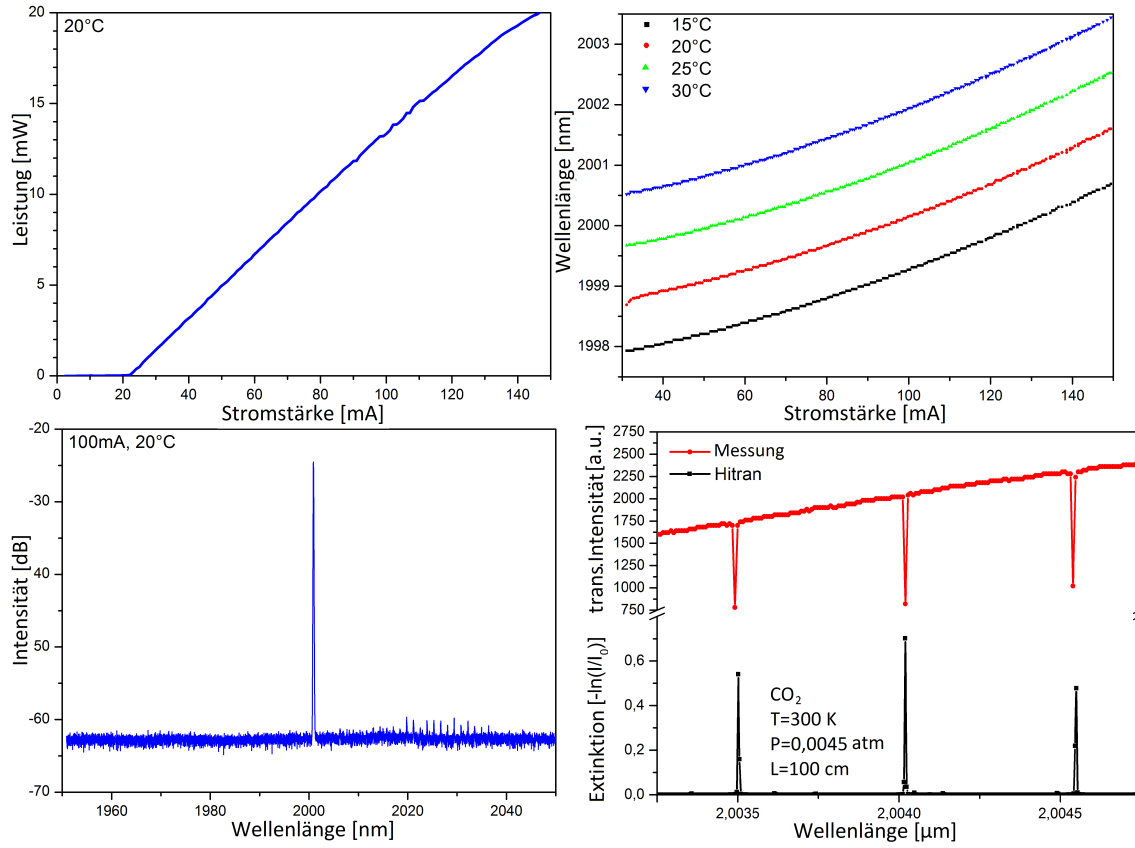


Abbildung 55: Darstellung der Charakterisierungsdaten des GaSb-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda \sim 2 \mu\text{m}$. Oben links: Leistungs-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Thermisches und elektrisches Durchstimmverhalten. Unten links: Seitenmodenunterdrückungsverhältnis. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption bei $P = 0,0045 \text{ atm}$ und $T = 25^\circ\text{C}$.

Außerdem wird die Charakterisierung für einen Laser mit zentraler Wellenlänge um $\lambda \sim 2,13 \mu\text{m}$ durchgeführt. In Abbildung 56 ist oben links die Leistung-Strom-Kennlinie zu sehen. Hier kann bei einem Schwellstrom von rund $I_{th} = 33,8 \text{ mA}$ Laserbetrieb abgelesen werden. Die detektierte Laserleistung steigt schließlich bis auf $P = 6 \text{ mW}$ bei $I = 200 \text{ mA}$ an. Abweichungen von der theoretischen Linearität (vgl. Abb. 3) rühren i.A. von der Aufheizung der Laserdioden her, indem der Strom an Fehlstellen oder schlechten Ätzkanten einen Widerstand erfährt und diesen Bereich erwärmt. Das optische Spektrum ist unten links in Abbildung 56 dargestellt. Das SMSR beträgt in diesem Fall $\text{SMSR} = 36,02 \text{ dB}$ bei einer angelegten Stromstärke von $I = 100 \text{ mA}$ (ca. 3 mW) und einer Diodentemperatur von $T = 20^\circ\text{C}$. Abbildung 56 zeigt oben rechts das Wellenlängen-Durchstimmverhalten der Laserdiode in Abhängigkeit von der Temperatur und der anliegenden Stromstärke. Wiederum wurden für vier Temperaturen die entsprechenden Kennlinien aufgenommen. Folglich kann der Laser thermisch über einen Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda = 3,3 \text{ nm}$ für eine Temperaturänderung von $\Delta T = 15 \text{ K}$ durchgestimmt werden. Das elektrische Durchstimmverhalten ermöglicht mit einer Stromstärkenvariation von $\Delta I = 50 \text{ mA}$ über einen Bereich über $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ zu scannen. Mit einer Variation des angelegten Stroms um $I = 150 \text{ mA}$ mit einer Sinusmodulation mit $\Delta I = 65 \text{ mA}$ peak to peak Wert wird N_2O über einen Wellenlängenbereich von

rund $\Delta\lambda \sim 2,5$ nm für die Qualifizierung mit direkter Absorption untersucht. Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 56 unten rechts (rote Kurve) zu sehen. Zum Vergleich wurde dem gemessenen Spektrum ein simuliertes Spektrum aus der HITRAN-Datenbank entgegengestellt (schwarze Kurve) [124]. Wie man erkennen kann, stimmen die beiden Spektren gut überein. Für beide Spektren wurden die externen Parameter aneinander angepasst auf $P = 1$ atm und $T = 25^\circ\text{C}$.

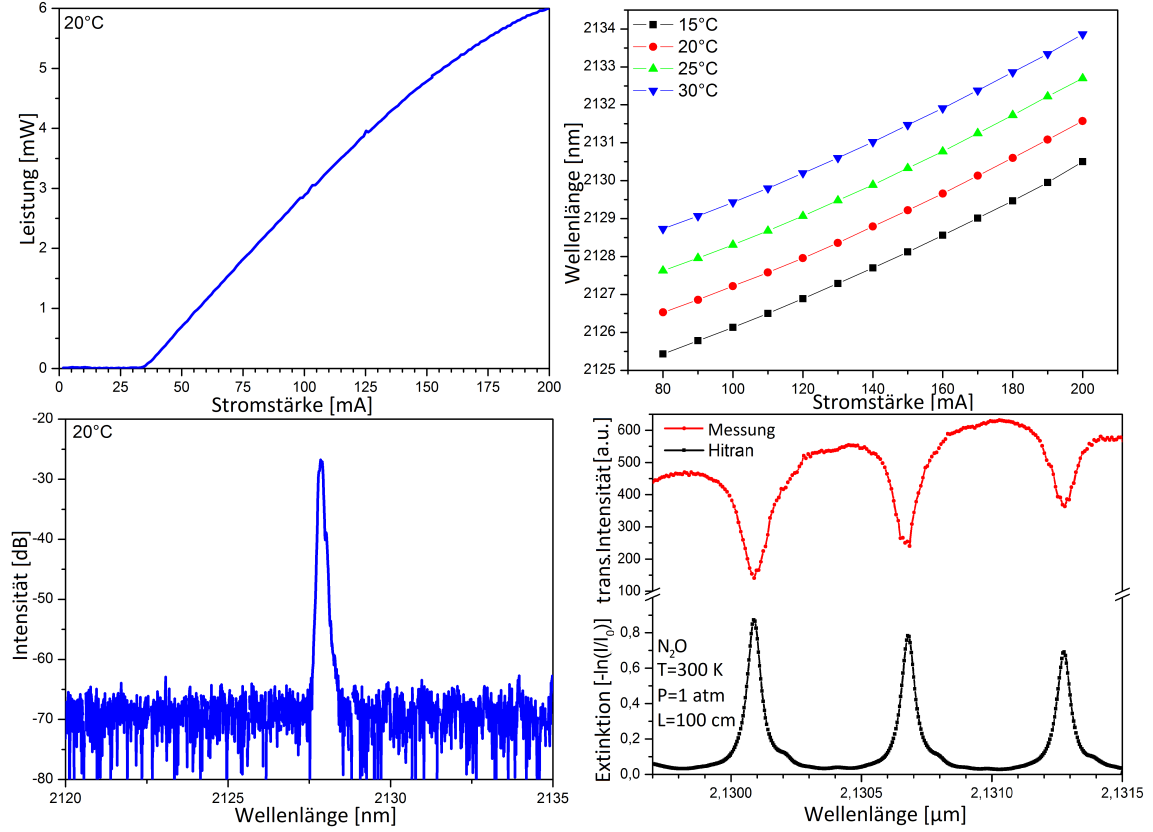


Abbildung 56: Darstellung der Charakterisierungsdaten des GaSb-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda \sim 2,127$ μm . Oben Links: Leistungs-Strom-Kennlinie. Oben Rechts: Thermisches und elektrisches Durchstimmverhalten. Unten Links: Seitenmodenunterdrückungsverhältnis. Unten Rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption bei $P = 1$ atm und $T = 25^\circ\text{C}$.

4.2 QEPAS

Die neuartigen Galliumantimonid-Laser sollen nun in der Gas Spektroskopie verwendet werden. Dabei fiel die Wahl auf die quarz-verstärkte photoakustische Spektroskopie. Eigens hierfür wurde ein QEPAS-Sensor-System am Standort Marburg verwirklicht. Im Wellenlängenbereich der GaSb-Laser liegen die Absorptionslinien der für die Gas Spektroskopie relevanten Gase Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O), besser bekannt als Lachgas. Diese beiden Gase sind von großer Bedeutung sowohl auf Grund ihrer Wirkung als Treibhausgas als auch in der Medizin (CO_2 bei Untersuchungen der Lungen-

funktion, N_2O als Narkosegas). Desweiteren wurden noch vergleichende Messungen mit Methan (CH_4) durchgeführt. Methan ist ebenfalls sowohl in der Medizin als Indikator für Lungenkrebs in der Atemluft [125] als auch als Treibhausgas von erheblicher Bedeutung. Die QEPAS-Messungen erfolgen nach der beschriebenen Methodik aus Kapitel 3.2.

4.2.1 QEPAS mit GaSb-Lasern

Kohlenstoffdioxid

Zunächst wird die Resonanzfrequenz (RF) der Quarzstimmgabel vor jeder Messung bestimmt. Alle RF-Messungen sind in Abbildung 57 dargestellt. Da die späteren QEPAS-Signale durch die Integrale bzw. die Fläche unter der Messkurve ausgewertet werden, ist eine Darstellung des Verhaltens der Fläche unter der RF-Kurve gegen den Druck in Abbildung 57 eingefügt.

Wie in den Grundlagen beschrieben, können nun aus den Resonanzkurven mit Hilfe der Gleichung 45 die Qualitätsfaktoren bestimmt werden. Wie in Abbildung 58 zu erkennen ist, steigt der Q-Faktor für abnehmenden Druck an. Als Hilfestellung wurde eine exponentiell abfallende Regression (Fit) in die Abbildung eingefügt. Wie zu erkennen ist, bewegt sich der Qualitätsfaktor in diesem CO_2 Druckbereich zwischen ca. $Q \sim 7 \cdot 10^3$ und $Q \sim 2,5 \cdot 10^4$.

Um CO_2 mit QEPAS mit den neuartigen GaSb-Lasern zu messen, bieten sich die Rotations-Vibrations-Linien um $\lambda \sim 2 \mu m$ an. Das entsprechende Linienspektrum von Kohlenstoffdioxid ist in Abbildung 59 dargestellt. Die Rotationsschwingungsspektren können in P-, den Q- und R-Zweige unterschieden werden. Diese Einteilung ist abhängig von der Änderung der Rotationsquantenzahl $\Delta J = -1 (P)$, $0 (Q)$, $+1 (R)$. Eine unveränderte Rotationsquantenzahl, $\Delta J = 0$, ist bei einer Vibrationsanregung in meisten Fällen verboten. Da der R-Zweig nach HITRAN [124] etwas höhere Absorptionskoeffizienten für CO_2 aufweist, fiel die Wahl auf diesen Zweig.

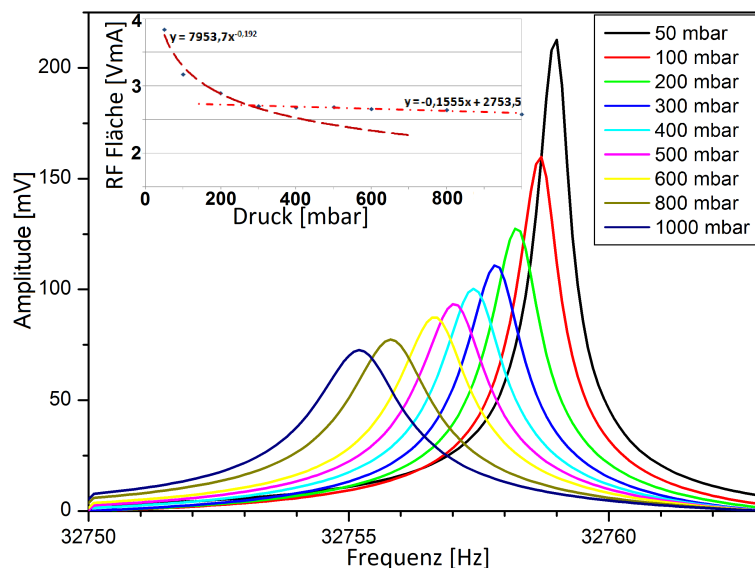


Abbildung 57: Messung der Resonanzfrequenz der QTF für eine Variation des CO_2 -Gasdrucks in der QEPAS-Zelle. Oben links eingefügt ist das Verhalten der Fläche unter der RF-Kurve gegen den Druck.

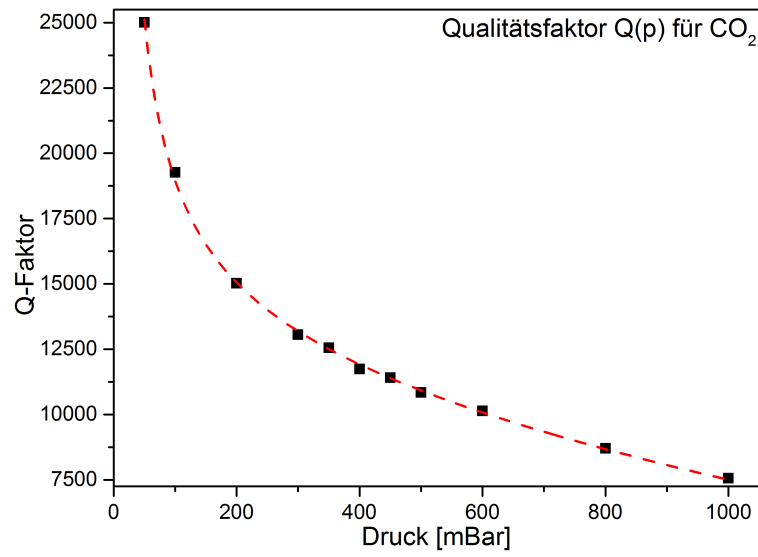


Abbildung 58: Darstellung des Qualitätsfaktors nach Gleichung 45 der RF Messungen aus Abbildung 57. Als Hilfestellung wurde eine Regression mit $Q \propto p^{-\frac{1}{2}}$ eingefügt.

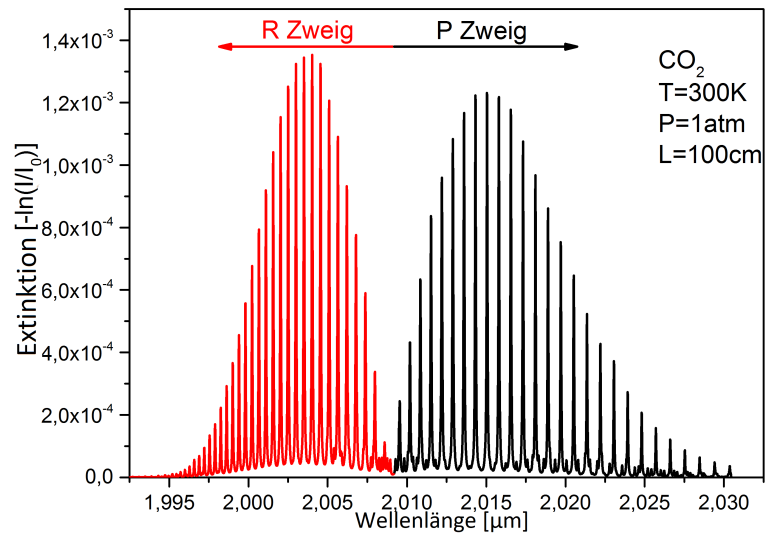


Abbildung 59: Rotations-Vibrations-Spektrum von Kohlenstoffdioxid um $\lambda \sim 2 \mu\text{m}$ mit Ausweisung des R- und des P-Zweigs [124].

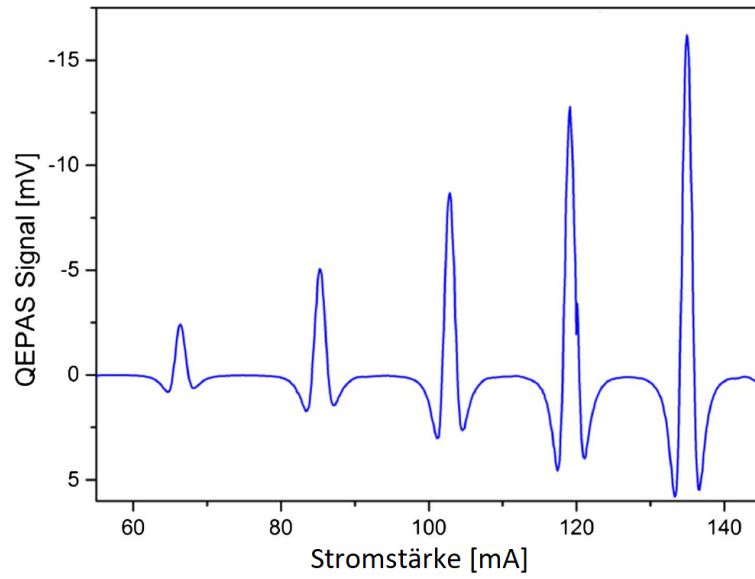


Abbildung 60: Messung des QEPAS-Signals über eine Variation des Stroms an mehreren CO_2 -Linien (R8–R12).

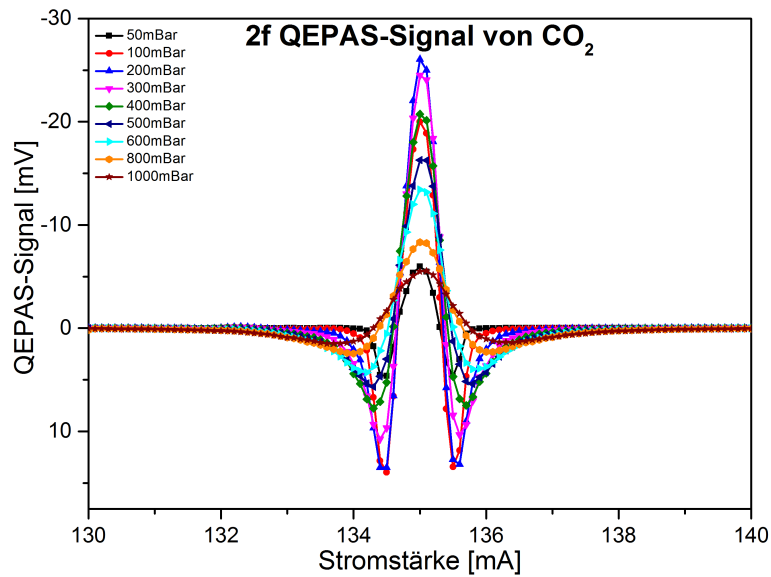


Abbildung 61: Messung des QEPAS-Signals gegen den Diodenstrom für eine Variation des CO_2 -Gasdrucks.

Da in diesem Fall mehrere Absorptionslinien im Durchstimmbereich des Lasers liegen, werden zunächst die erreichbaren Linien mittels Variation des Laserstroms vermessen. Die Laserstrommodulation erfolgt zusätzlich zu der Übermodulation mit der $2f$ Frequenz (16,376 kHz bei 1 bar). Dies ist in Abbildung 60 zu sehen. Dargestellt sind hier die R8 bis R12 Linien. Die Linie mit dem höchsten Maximum bei rund $I = 135$ mA ist die R12 Linie und wird in den folgenden QEPAS-Messungen verwendet. Von

dieser CO_2 Absorptionslinie wird nun für unterschiedliche Drücke in der Messzelle das QEPAS-Signal gegen den Laserstrom aufgenommen. Diese Variation ist in Abbildung 61 zu sehen. Wie man erkennen kann, vergrößert sich das Maximum vom Normaldruck kommend und erreicht bei $P = 200$ mbar einen Höchstwert und verringert sich dann wieder. Parallel erfolgt eine Verringerung der Linienbreite, weshalb auch auf die Messung der Kurvenintegrale zurückgegriffen wurde.

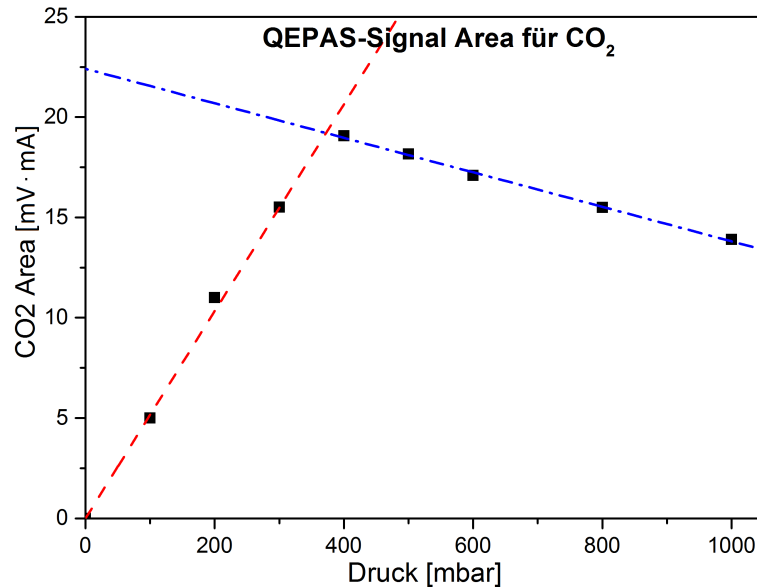


Abbildung 62: Dargestellt sind die QEPAS-Messungen gegen die Druckvariation. Die beiden Regressionsgeraden treffen sich im Zenit bei $P_{CO_2} = 372,3$ mbar und $A = 19,2$ mVmA.

Nachdem die Flächen unter den Messkurven mit MATLAB bestimmt worden sind, werden diese gegen den dazugehörigen Druck aufgetragen. Diese Darstellung ist in Abbildung 62 zu sehen. Man erkennt zwei steigende Flanken jeweils vom Nullpunkt und vom Normaldruck aus kommend, die sich an einem Maximum treffen. Durch zwei lineare Regressionen konnte der Schnittpunkt der Geraden bei einem Druck $P_{CO_2} = 372,7$ mbar und einer Fläche $A_{CO_2} = 19,2$ mVmA bestimmt werden. Das Vorhandensein eines Maximums des QEPAS-Signals bei einer Druckvariation lässt auf zwei unterschiedliche Mechanismen schließen. Zum Einen wird durch das Absenken des Drucks die Güte der Stimmgabel verbessert, wodurch höhere Signalstärken erreicht werden. Zum Anderen werden bei weiterer Reduzierung des Kammerdrucks ab einem Punkt zu wenige Moleküle zur Anregung im Fokus des Lasers sein. Deswegen wird sich hier ein Scheitelpunkt ausbilden und sich eine fallende Flanke einstellen. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben wird nun mit der 1σ Methode [67] die Nachweisgrenze bestimmt. Hierzu wird zunächst Rauschen bestimmt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu berechnen. Die einfache Standardabweichung des Rauschens im besagten Fenster beträgt $\sigma_{CO_2} = 0,0004$ mVmA. Hieraus folgt ein Signal-Rausch-Verhältnis von $S/N = 48000$.

Das Detektionslimit für CO_2 mit dem $\lambda \sim 2,004$ μm GaSb-Laser kann nun bestimmt werden aus der hier verwendeten Gaskonzentration und dem Signal-Rausch-Verhältnis. Unter der Annahme, dass die Relaxationspfade ähnlich sind, entspricht der bestimmte Druck $P_{CO_2} = 372,7$ mbar dem Partialdruck von CO_2 in einem Gasgemisch. Dies muss allerdings im Allgemeinen nicht gelten. Da reines Kohlenstoffdioxid

verwendet worden ist, ist die Konzentration $c_{CO_2,in} = 100\%$ bzw. $c_{CO_2,in} = 1 \cdot 10^6$ ppm. Hieraus folgt ein Detektionslimit von $c_{CO_2,min} = 20,8$ ppm.

Unter der Annahme, dass die Relaxationspfade ähnlich sind, entspricht der gemessene Druck dem Partialdruck in einem Gasgemisch. Dies muss allerdings nicht i.A. gelten.

Distickstoffmonoxid

Selbiges Verfahren wird nun auf das Lachgas angewendet. Wiederum wird zunächst die RF der Quarzstimmgabel bestimmt. Alle RF-Messungen sind in Abbildung 63 zu dargestellt.

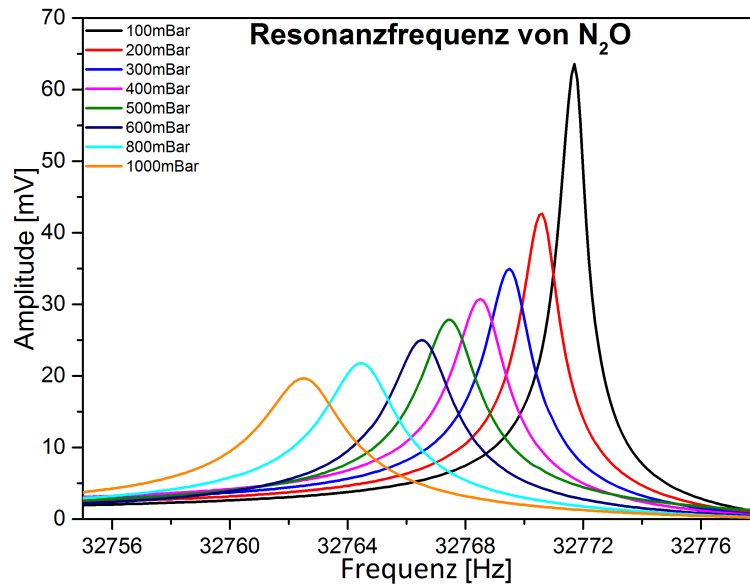


Abbildung 63: Messung der Resonanzkurven von N_2O für eine Variation des Gasdruckes in der QEPAS-Zelle.

Um N_2O mit den neuartigen GaSb-Lasern zu messen, bieten sich die Rotations-Vibrations-Linien um $\lambda \sim 2,115 \mu m$ an. Das entsprechende Linienspektrum von Distickstoffmonoxid ist in Abbildung 64 dargestellt. Der hierfür aufgebaute Laser hat eine zentrale Wellenlänge bei $\lambda \sim 2,13 \mu m$ und kann somit Teile des P-Zweigs vermessen.

Von dieser stärksten mit diesem Laser zu erreichenden N_2O -Absorptionslinie wird nun das QEPAS-Signal gegen den Laserstrom als Druckvariation aufgenommen. Diese Messkurven sind in Abbildung 65 zu sehen. Wie man erkennen kann, vergrößert sich das Maximum vom Normaldruck kommend und erreicht bei $P = 100$ mbar seinen Höchstwert. Auch hier erfolgt parallel eine Verringerung der Linienbreite, weshalb wieder auf die Bestimmung der Kurvenintegrale zurückgegriffen wurde.

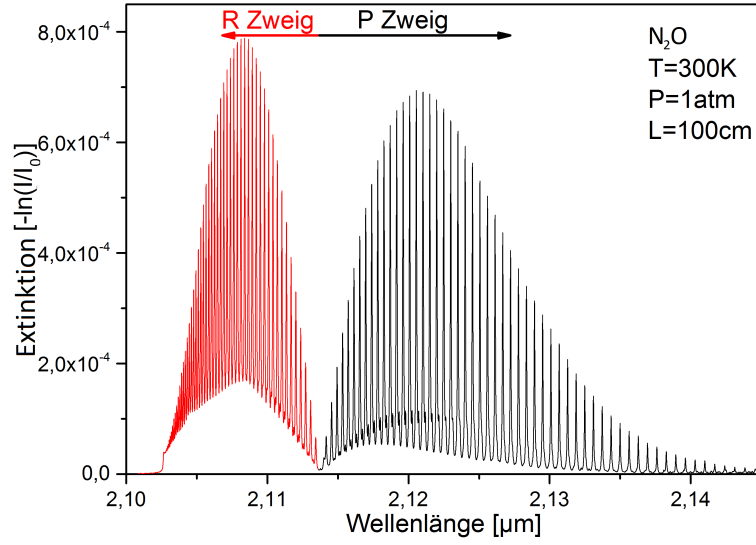


Abbildung 64: Rotations-Vibrations-Spektrum von Distickstoffmonoxid um $\lambda \sim 2,115 \mu\text{m}$ mit Ausweitung des R- und des P-Zweigs [124].

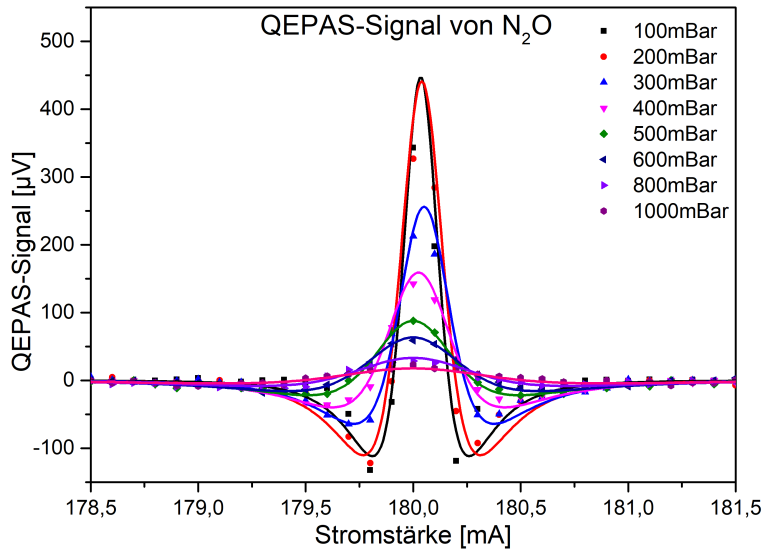


Abbildung 65: Messung des QEPAS-Signals gegen den Diodenstrom für eine Variation des N_2O -Gasdrucks. Auf Grund der geringeren Messpunktdichte wurden hier Regressionen zur Visualisierung mit der zweiten Ableitung der Lorentz Verteilung hinzugefügt. Die Abweichungen zu dieser sind mit der Stör-Frequenzmodulation (vgl. Abb. 15) zu erklären.

Nachdem die Flächen unter den Messkurven bestimmt worden sind, werden diese wieder gegen den dazugehörigen Druck aufgetragen. Diese Darstellung ist in Abbildung 66 zu sehen. Durch zwei lineare Regressionen konnte der Schnittpunkt der beiden Geraden auf $P_{N_2O} = 114,2 \text{ mbar}$ und $A_{N_2O} = 0,103 \text{ mVmA}$ bestimmt werden. Wie bei der CO_2 Auswertung wird mit der 1σ Methode [67] die Nachweisgrenze bestimmt. Die Standardabweichung des Rauschens beträgt $\sigma_{N_2O} = 0,00023 \text{ mVmA}$, somit folgt ein Signal-

Rausch-Verhältnis von $S/N = 448$. Das Detektionslimit für N_2O mit dem $\lambda \sim 2,13 \mu\text{m}$ GaSb-Laser kann nun bestimmt werden aus der hier verwendeten Gaskonzentration und dem Signal-Rausch-Verhältnis. Auch hier wurde reines N_2O verwendet. Hieraus folgt ein Detektionslimit von $c_{N_2O,min} = 2231 \text{ ppm}$.

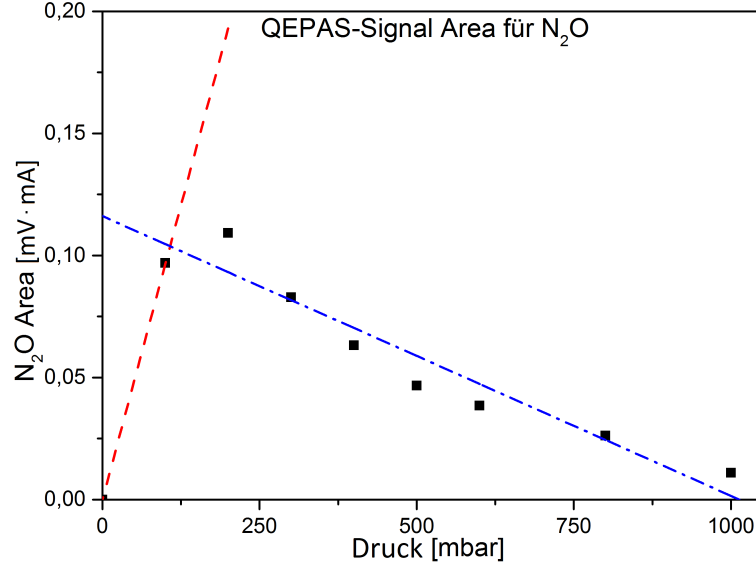


Abbildung 66: Darstellung der Messung des QEPAS gegen die Druckvariation. Die beiden Regressionsgeraden treffen sich im Zenit bei $P_{N_2O} = 114,2 \text{ mbar}$ und $U = 10,3 \text{ mVmA}$.

Auswertung

Die Nachweisgrenzen für Kohlenstoffdioxid ($c_{CO_2,min} = 20,8 \text{ ppm}$) und Distickstoffmonoxid ($c_{N_2O,min} = 2231 \text{ ppm}$) konnten bestimmt werden. Das Detektionslimit für CO_2 entspricht den Grenzen anderer Forschergruppen, die im selben Wellenlängenbereich gemessen wurden. Wysocki et al. erreichten $c_{min} = 18 \text{ ppm}$ bei $\lambda = 2,0035 \mu\text{m}$ [126] und Lewicki et al. erzielten ebenfalls $c_{min} = 18 \text{ ppm}$ bei $\lambda = 2,0035 \mu\text{m}$ [127]. Ein direkter Vergleich der hier angegebenen Detektionslimits zur Literatur ist nicht unbedenklich. Meist wird in der Literatur kein reines Gas vermessen sondern Gasgemische. Je nachdem wie die beigemischten Gase das Relaxationsverhalten des Messgases beeinflussen, kann auch das Detektionslimit beeinflusst werden.

Das Detektionslimit für N_2O scheint auf den ersten Blick verbesserungsfähig. Vergleichende Literatur zu N_2O -Messungen mit QEPAS bei $\lambda \sim 2,13 \mu\text{m}$ konnte nicht gefunden werden. Alle gefundenen QEPAS-Messungen wurden um $\lambda \sim 4,5 \mu\text{m}$ durchgeführt [66, 128], da hier der Absorptionskoeffizient nach HITRAN um den Faktor 10^3 stärker ist. Wenn man vergleichen müsste, fließen hauptsächlich die Laserleistung und der Absorptionskoeffizient linear in den Vergleich ein, wenn man die Messzelleengeometrie als vergleichbar ansieht (siehe Gleichungen 60 bzw. 63). Ma et al. erreichten $c_{min} = 0,023 \text{ ppm}$ bei $\lambda = 4,60914 \mu\text{m}$ und $P = 400 \text{ mW}$ Laserleistung [128]. Bereinigt man die Nachweisgrenzen mit den linearen Faktoren der Laserleistung und des Absorptionskoeffizienten, so erhält man eine vergleichbare Detektionsgrenze.

4.2.2 Vergleichende Methan-Messungen

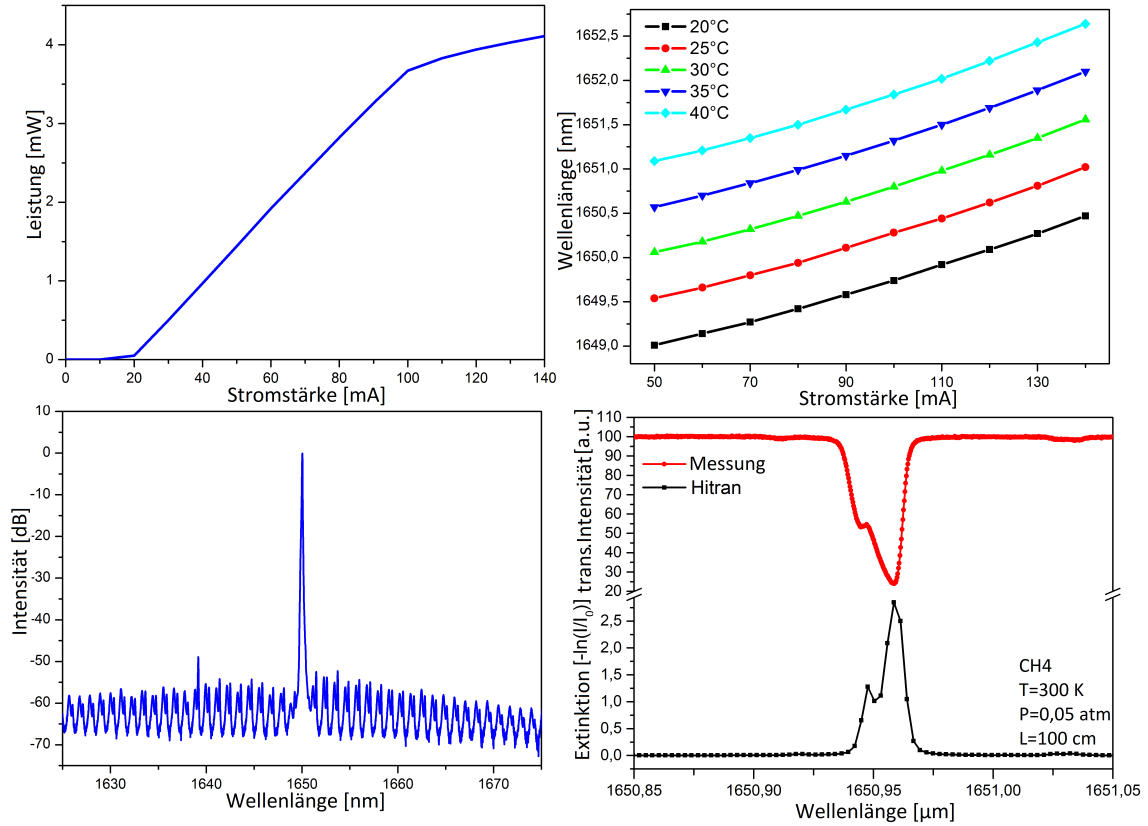


Abbildung 67: Darstellung der Charakterisierungsdaten des InP-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 1,65 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{1,5 \text{ nm}}{15 \text{ K}}$) und Stromstärke ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = \frac{0,89 \text{ nm}}{50 \text{ mA}}$). Unten links: Messung des Seitenmodenunterdrückungsverhältnisses, das einen Wert von $SMSR = 48,4 \text{ dB}$ aufweist. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.

Desweiteren wurden noch vergleichende Messungen zu vier verschiedenen Absorptionslinien von Methan (CH_4) durchgeführt. Methan ist bekanntlich sowohl ein Treibhausgas als auch ein Indikatorgas des Atems für Lungenkrebs [125]. Die bekannteste und auch am meisten verwendete Methanabsorptionslinie ist die bei $\lambda \sim 1,651 \mu\text{m}$. Zur Vermessung dieser Linie wurde ein Indiumphosphid (InP)-Laser verwendet. Die Laser-Charakteristika sind in Abbildung 67 zu sehen. In Abbildung 67 ist oben links die Leistung-Strom-Kennlinie dargestellt. Hier kann die Laserschwelle von $I_{th} = 19,1 \text{ mA}$ sowie die maximale Leistung von $P = 4,1 \text{ mW}$ bei $I = 140 \text{ mA}$ Diodenstrom abgelesen werden. Wie hier zu erkennen ist, endet bei $I \sim 100 \text{ mA}$ der lineare Teil der Leistung-Strom-Kennlinie und das thermische Überrollen beginnt. Im Normalfalls würde man den Laser hier begrenzen, allerdings wird dieser Bereich benötigt, um die Methan messen zu können. Im oberen rechten Quadranten ist das Durchstimmverhalten der Wellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur (Scanbereich über $\Delta\lambda = 1,5 \text{ nm}$ für Variation $\Delta T = 15 \text{ K}$) und der Stromstärke ($\Delta\lambda = 0,89 \text{ nm}$ für $\Delta I = 50 \text{ mA}$) zu sehen. Es folgt das Seitenmodenunterdrückungsverhältnis im unteren linken Viertel, das einen Wert von $SMSR = 48,4 \text{ dB}$ aufweist.

Schließlich ist noch die Qualifizierung durch direkte Absorption im letzten Quadranten dargestellt. Die Schulter sowie die Asymmetrie der Kurve bei der direkten Absorption sind auf die Anwesenheit von 4 Absorptionslinien zurückzuführen, die sich gegenseitig überlagern.

Nachdem die Resonanzfrequenz der Quarzstimmgabel vor jeder Messung bestimmt worden ist, wird das QEPAS-Signal wiederum gegen eine Variation des Stroms und damit der Wellenlänge aufgenommen. Von allen QEPAS-Signalen wurden die Integrale bestimmt und gegen den Zellendruck in Abb. 68 aufgetragen. Man erkennt wie beim CH_4 zwei steigende Flanken jeweils vom Nullpunkt und vom Normaldruck aus kommend, die sich an einem Maximum treffen. Durch die Regressionen wurde der Schnittpunkt der Geraden bei einem Druck $P_{InP} = 398.2$ mbar und einer Fläche $A_{InP} = 37,7$ mVmA bestimmt. Nun erfolgt die Bestimmung der Nachweisgrenze, wie es in Kapitel 3.2 mit der 1σ Methode [67] beschrieben wurde. Hierzu wird zunächst das Rauschen bestimmt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu berechnen. Die Standardabweichung des Rauschens beträgt $\sigma_{InP} = 0,0121$ mVmA. Hieraus folgt ein Signal-Rausch-Verhältnis von $S/N = 3115,7$. Das Detektionslimit für CH_4 mit dem $\lambda \sim 1650$ μ m InP-Laser kann nun bestimmt werden aus der hier verwendeten Gaskonzentration ($c_{CH_4,in} = 100\% = 1 \cdot 10^6$ ppm) und dem Signal-Rausch-Verhältnis. Hieraus folgt ein Detektionslimit von $c_{InP,min} = 320,9$ ppm.

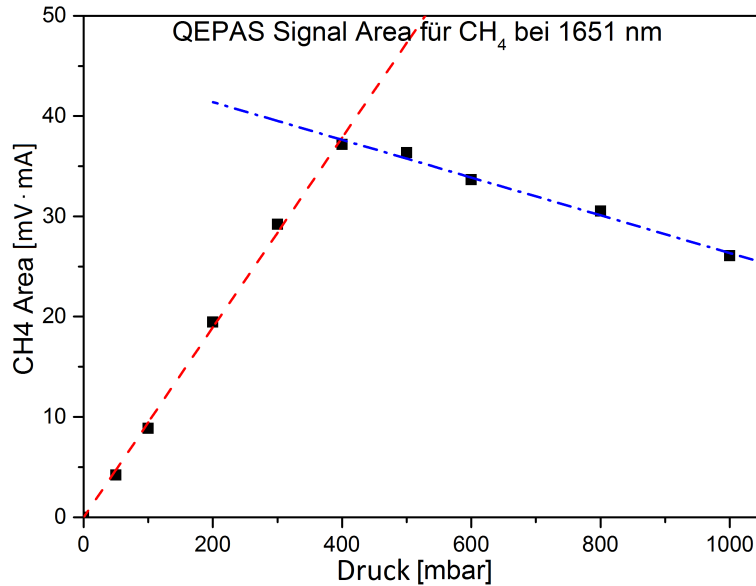


Abbildung 68: Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei ca. $\lambda \sim 1,65$ μ m. Das Maximum konnte extrapoliert werden auf $P_{InP} = 397.7$ mbar.

Eine selten in der Literatur verwendete Methanlinie ist die bei $\lambda \sim 2,299$ μ m. Zur Vermessung dieser Linie wurde ein GaSb-Laser verwendet. Die Laser-Charakteristika sind in Abbildung 69 zu sehen. In Abbildung 69 ist oben links die Leistung-Strom-Kennlinie dargestellt. Hier kann die Laserschwelle von rund $I_{th} = 47,1$ mA sowie die maximale Leistung von $P = 3$ mW bei $I = 140$ mA Diodenstrom abgelesen werden. Im oberen rechten Quadranten ist das Durchstimmverhalten der Wellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur ($\Delta\lambda = 2,38$ nm für $\Delta I = 10$ K) und Stromstärke ($\Delta\lambda = 1,88$ nm für $\Delta I = 50$ mA) zu sehen. Es folgt das SMSR das einen Wert von $SMSR = 30,3$ dB aufweist in unteren linken Viertel.

Schließlich ist noch die Qualifizierung durch direkte Absorption im letzten Quadranten dargestellt.

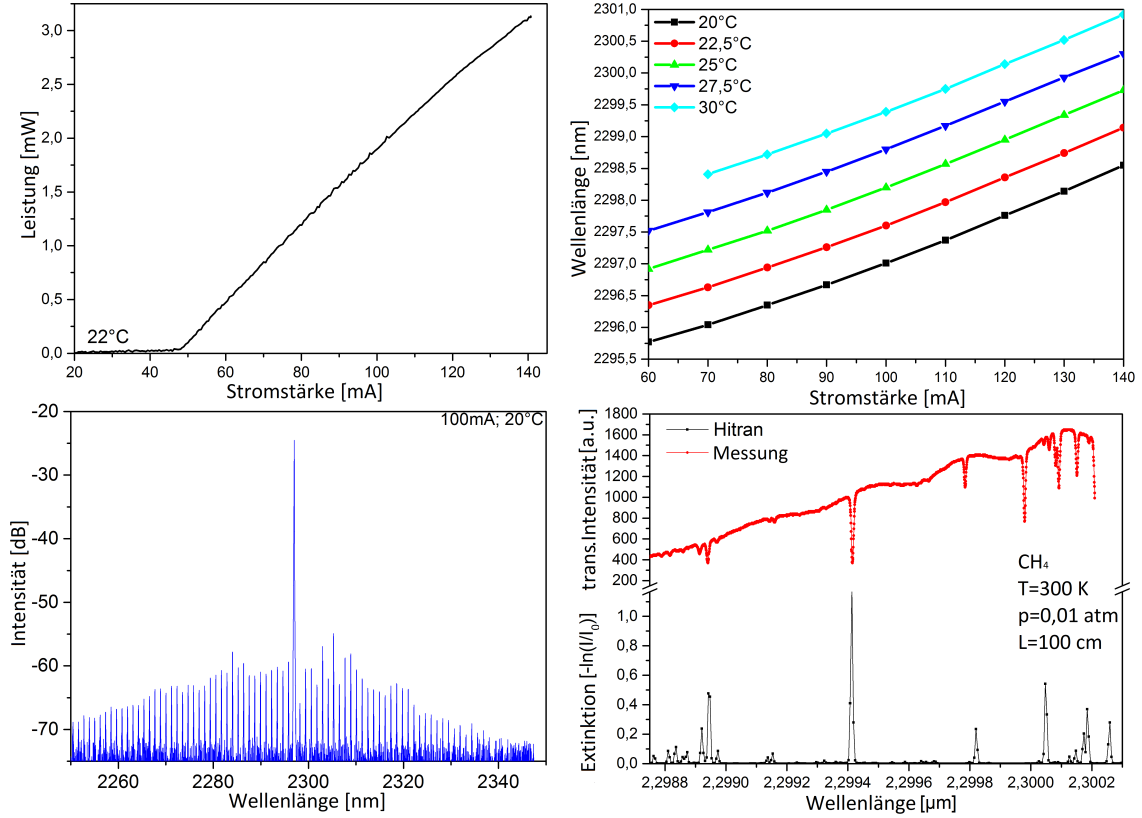


Abbildung 69: Darstellung der Charakterisierungsdaten des GaSb-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 2,297 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{2,3 \text{ nm}}{10 \text{ K}}$) und Stromstärke ($\frac{1,88 \text{ nm}}{50 \text{ mA}}$). Unten links: Messung des Seitenmodenunterdrückungsverhältnisses, das einen Wert von 30,3 dB aufweist. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.

Analog zu den vorher beschriebenen Messungen wurden für diese Absorptionsline auch die QEPAS-Signale bei unterschiedlichen Drücken bestimmt und deren Integrale berechnet. Wie in Abbildung 70 zu sehen ist, liegt hier der Schnittpunkt der beiden Fit-Geraden bei einem Druck $P_{\text{GaSb}} = 311,8 \text{ mbar}$ und einer Fläche $A_{\text{GaSb}} = 15,8 \text{ mVmA}$. Nun erfolgt die Bestimmung der Nachweisgrenze mit der 1σ Methode [67]. Die Standardabweichung des Rauschens beträgt $\sigma_{\text{GaSb}} = 0,045 \text{ mVmA}$. Hieraus folgt ein Signal-Rausch-Verhältnis von $S/N = 351,1$. Das Detektionslimit für CH_4 mit dem $\lambda \sim 2,3 \mu\text{m}$ GaSb-Laser ist $c_{\text{GaSb,min}} = 2848,1 \text{ ppm}$.

Würde der Datenpunkt $P = 300 \text{ mbar}$, $A = 14,4 \text{ mVmA}$ zum steigenden Fit (Blau) in Abbildung 70 gewertet, würde sich der Schnittpunkt nach $P = 288 \text{ mbar}$, $A = 15,6 \text{ mVmA}$ verschieben. Daraus folgt eine Abweichung zum zuvor bestimmten Detektionslimit von 1,2% zu 2884,6 ppm.

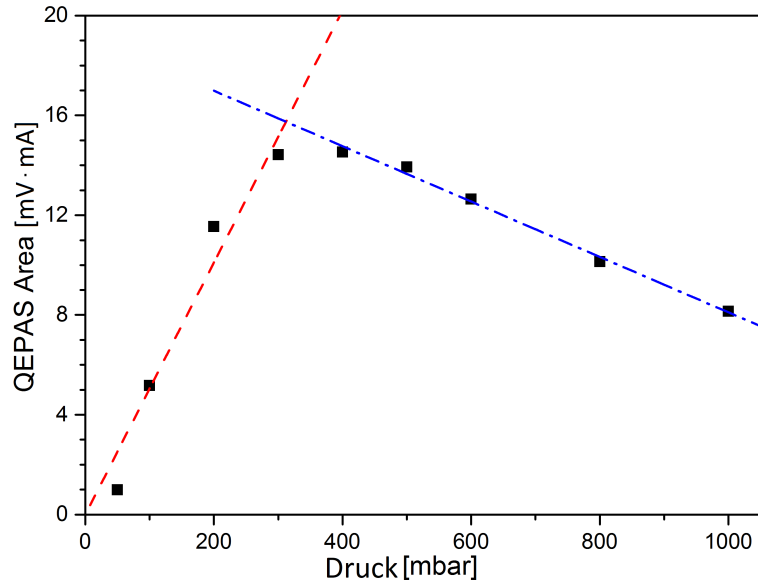


Abbildung 70: Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei ca. $\lambda \sim 2,3 \mu\text{m}$. Das Maximum konnte extrapoliert werden auf $P_{GaSb} = 311,8 \text{ mbar}$ und $A_{GaSb} = 15,8 \text{ mVmA}$.

Die fundamentale Absorptionlinie bei $\lambda \sim 3,3017 \mu\text{m}$ ist die stärkste Methanlinie, die momentan mit Lasern angesprochen werden kann. Hierfür wurde ein Interbandkaskadenlaser (engl. Interband Cascade Laser, kurz ICL) verwendet. Die Laser-Charakteristika sind in Abbildung 71 zu sehen. In Abbildung 71 ist oben links die Leistung-Strom-Kennlinie dargestellt. Hier kann die Laserschwelle von rund $I_{th} = 75,1 \text{ mA}$ sowie die maximale Leistung von $P = 5,1 \text{ mW}$ bei $I = 200 \text{ mA}$ Diodenstrom abgelesen werden. Im oberen rechten Quadranten ist das Durchstimmverhalten der Wellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur ($\Delta\lambda = 3,69 \text{ nm}$ für $\Delta T = 10 \text{ K}$) und der Stromstärke ($\Delta\lambda = 2,17 \text{ nm}$ für $\Delta I = 50 \text{ mA}$) zu sehen. Es folgt das gemessene Spektrum des Lasers, das mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker Alpha) aufgenommen wurde. Auf Grund der geringen Auflösung des Spektrometers und der alleinigen Ausgabe von Absorptionskurven kann keine Seitenmodenunterdrückung bewertet werden. Erst kürzlich brachte Yokogawa seinen optischen Spektrumanalysator (AQ6376) zur Bestimmung der Seitenmodenunterdrückung bis $3,4 \mu\text{m}$ auf den Markt, auf das allerdings noch nicht zurückgegriffen werden konnte. Schließlich ist noch die Qualifizierung durch direkte Absorption im letzten Quadranten dargestellt. Hier konnten auch Wasserdampflinien bei $\lambda \sim 3,298 \mu\text{m}$ bzw. $\lambda \sim 3,2995 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden.

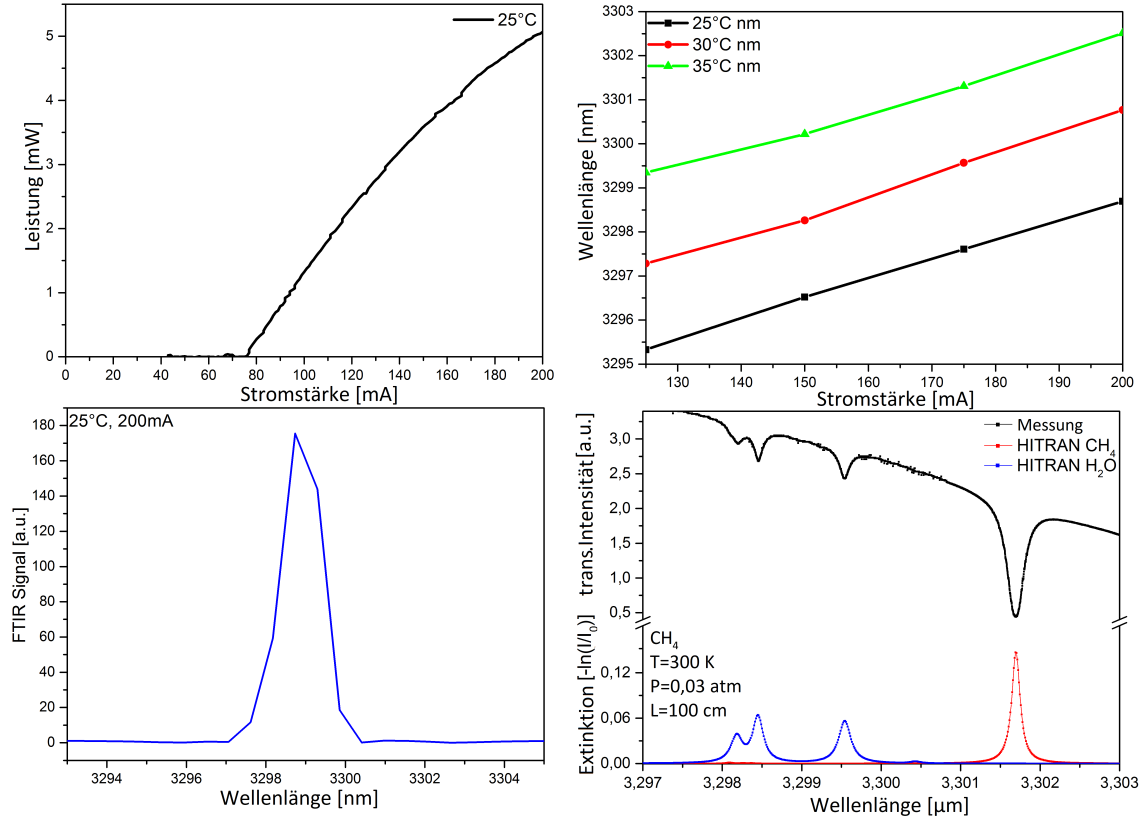


Abbildung 71: Darstellung der Charakterisierungsdaten des ICL-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 3,298 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{3,69 \text{ nm}}{10 \text{ K}}$) und Stromstärke ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = \frac{2,17 \text{ nm}}{50 \text{ mA}}$). Unten links: Messung des optischen Spektrums des Lasers aufgenommen mit einem FTIR-Spektrometer. Auf Grund der geringen Auflösung des Spektrometers und der alleinigen Ausgabe von Absorptionskurven kann keine Seitenmodenunterdrückung bewertet werden. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.

Wie bereits zuvor durchgeführt, wurden für diese Absorptionslinie die QEPAS-Signale bestimmt und die Integrale berechnet. Wie in Abbildung 72 zu sehen ist, konnte dieses Mal kein Schnittpunkt bestimmt werden. Da die Absorption bei dieser Linie so groß war, konnte nur bei geringeren Drücken überhaupt ein Signal aufgenommen werden. Bei zu den vorherigen Messungen vergleichbaren Drücken war die Linienverbreiterung auf Grund des Druckes zu groß. So muss nun die Bestimmung der Nachweisgrenze ohne den Schnittpunkt mit einem der Messpunkte erfolgen. Hier erfolgt die Bestimmung bei $P_{ICL} = 16 \text{ mbar}$ und $A_{ICL} = 1,44 \text{ VmA}$. Die Standardabweichung des Rauschens beträgt $\sigma_{ICL} = 0,082 \text{ mVmA}$. Hieraus folgt ein Signal-Rausch-Verhältnis von $S/N = 17560,9$. Das Detektionslimit für CH_4 mit dem $\lambda \sim 3,3 \mu\text{m}$ IC Laser ist $c_{ICL,min} = 56,9 \text{ ppm}$.

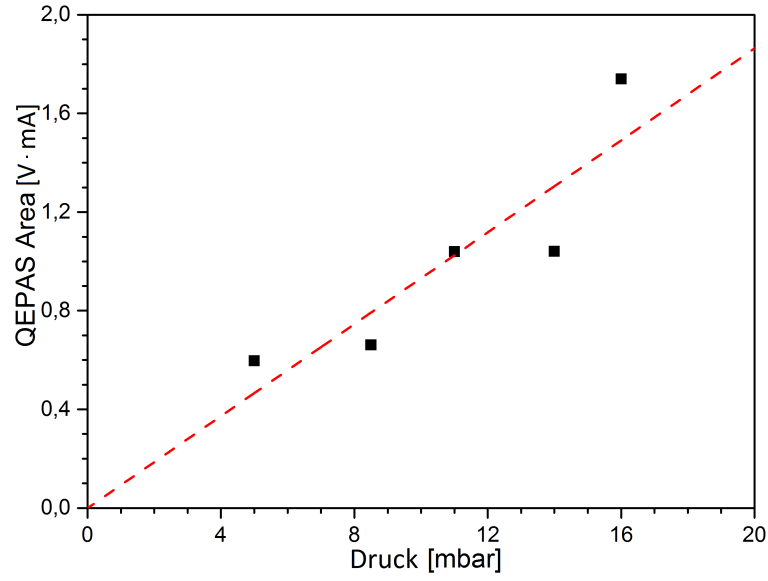


Abbildung 72: Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei $\lambda \sim 3,3017 \mu\text{m}$.

Die fortschreitende Entwicklung von Laser-Gainchips im mittleren-infraroten (MIR) Bereich, lassen Messungen in immer höheren Wellenlängenbereichen zu. Methan hat um $\lambda \sim 8 \mu\text{m}$ eine Vielzahl an verhältnismäßig starken Absorptionslinien. Eine davon liegt bei $\lambda \sim 7,9156 \mu\text{m}$. Hierfür wurde ein neuer Quantenkaskadenlaser (engl. Quantum Cascade Laser, kurz QCL) verwendet. Allerdings handelt es sich hier um einen Fabry-Perot-Laserchip, der in einem externen Resonator verbaut wurde. Dies ist in den Laser-Charakteristika in Abbildung 73 zu sehen. In Abbildung 73 ist oben links die Leistung-Strom-Kennlinie dargestellt. Hier kann die Laserschwelle von rund $I_{th} = 1,309 \text{ A}$ sowie die maximale Leistung von $P = 92 \text{ mW}$ bei $I = 1,45 \text{ A}$ Diodenstrom abgelesen werden. Im oberen rechten Quadranten ist das Durchstimmverhalten der Wellenlänge dargestellt, die bei ECDLs abhängig von dem Gitterwinkel ist (vgl. Kap. 2.1.3). Es folgt das mit dem FTIR Spektrometer gemessene Spektrum des Lasers. Wiederum muss auf eine Bewertung der Seitenmodenunterdrückung verzichtet werden. Schließlich ist noch die Qualifizierung durch direkte Absorption im letzten Quadranten dargestellt. Hierfür musste ein thermisches Leistungsmessgerät verwendet werden, da für diesen Spektralbereich keine Photodioden verfügbar sind.

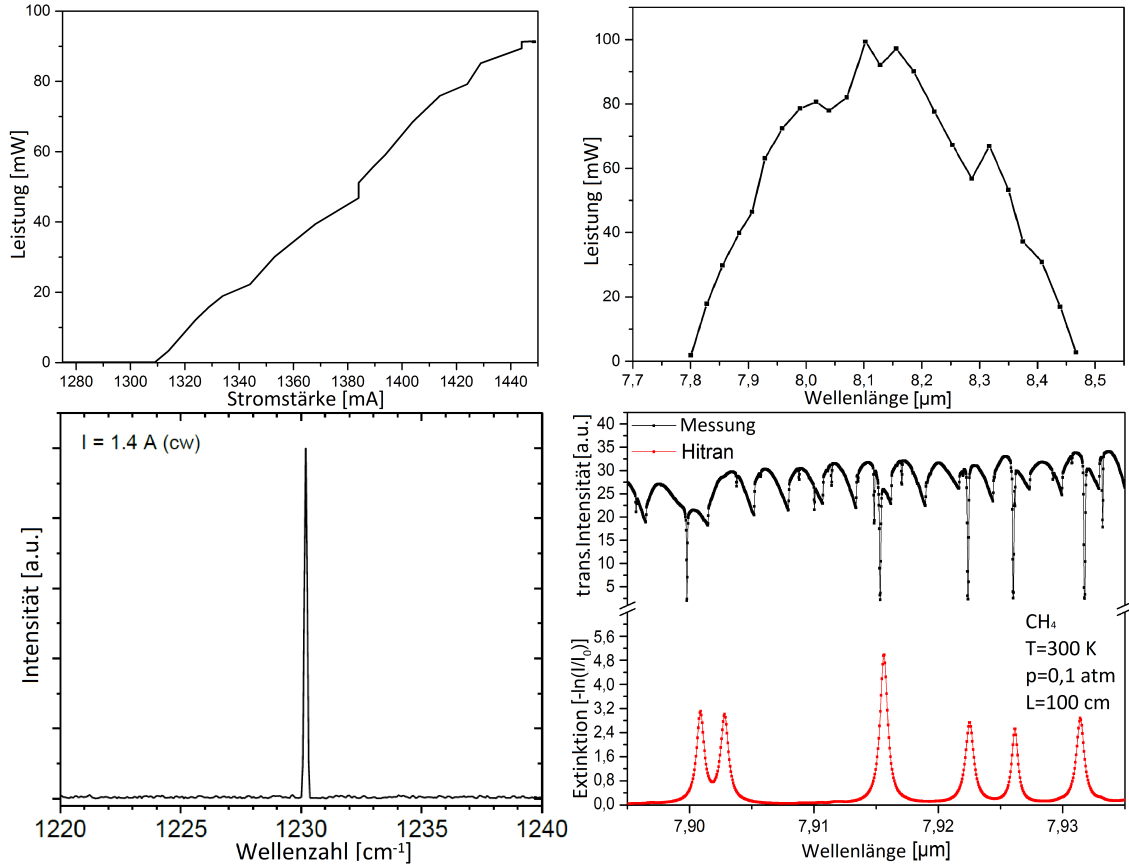


Abbildung 73: Darstellung der Charakterisierungsdaten des QC-Lasers im externen Resonator und mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 8,1 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge durch die Motorposition. Unten links: Messung des optischen Spektrums des Lasers aufgenommen mit einem FTIR-Spektrometer. Auf Grund der geringen Auflösung des Spektrometers und der alleinigen Ausgabe von Absorptionskurven kann keine Seitenmodenunterdrückung bewertet werden. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.

Analog zu den vorher beschriebenen Messungen wurden für diese Absorptionslinie auch das QEPAS-Signal bestimmt und die Integrale berechnet. Wie in Abbildung 74 zu sehen ist, konnte wie bei der Messung bei $\lambda \sim 3,3 \mu\text{m}$ kein Schnittpunkt bestimmt werden, da wiederum bei höherem Drücken keine Messung durchgeführt werden konnte. Der verwendete Messpunkt für die Bestimmung der Nachweisgrenze mit der 1σ Methode [67] war bei $P_{QCL} = 31 \text{ mbar}$ bzw. $A_{QCL} = 369 \text{ mVmA}$. Die Standardabweichung des Rauschens beträgt $\sigma_{QCL} = 0,104 \text{ mVmA}$. Hieraus folgt ein Signal-Rausch-Verhältnis von $S/N = 3548,1$. Das Detektionslimit für CH_4 mit dem QC Laser bei $\lambda \sim 7,915 \mu\text{m}$ ist $c_{QCL,min} = 281,8 \text{ ppm}$.

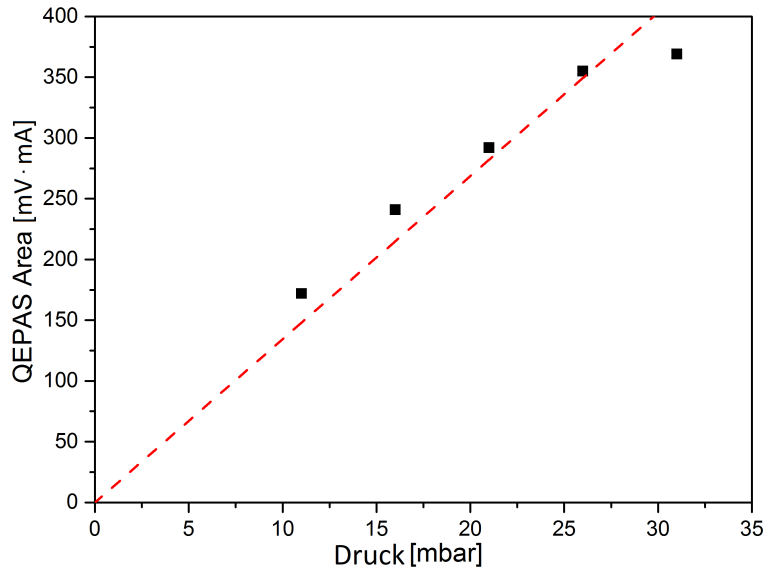


Abbildung 74: Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei $\lambda \sim 7,9156 \mu\text{m}$.

Auswertung

Die Nachweisgrenzen für die Methan-Messungen sind untereinander kongruent, wenn man die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten mit einbezieht. Einzig die Messung mit dem Quantenkaskadenlaser bei $\lambda = 7,9 \mu\text{m}$ hätte auf Grund der höheren Laserleistung auch, relativ zu den anderen Messungen, ein höheres QEPAS-Signal erzeugen sollen. Ein Vergleich mit der Literatur ist hier recht kompliziert, da nur Nachweisgrenzen gefunden wurden, die mit Mikroresonatoren (vgl. Abb. 14) erzielt wurden. Da aus Veröffentlichungen bekannt ist, dass Mikroresonatoren einen Verstärkungsfaktor von bis zu zwei Zehnerpotenzen bewirken können [129], kann man die erzielten Detektionslimits über diesen Umweg vergleichen. Die Auswertung des mit dem InP-Laser ($\lambda = 1,65 \mu\text{m}$) aufgenommenen QEPAS-Signals ist nahezu exakt die zwei Zehnerpotenzen größer als die angegebenen Nachweisgrenzen mit Mikroresonatoren von Dong et al. ($c_{\min} = 3,2 \text{ ppm}$) und Kosterev et al. ($c_{\min} = 2,1 \text{ ppm}$) [130, 131]. Anzumerken ist hier, dass die zwei Zehnerpotenzen das Maximum sind und typischerweise die Verstärkung durch Mikroresonatoren bei einem Drittel bis zur Hälfte dieses Faktors liegt. Nach Bereinigung der Laserleistung und des Absorptionskoeffizienten entsprechen die CH_4 Messungen mit dem GaSb-Laser ($\lambda = 2,3 \mu\text{m}$) den Messungen bei $\lambda = 1,65 \mu\text{m}$. Allerdings weicht diese Nachweisgrenze stark von dem gefundenen Literaturwert ($c_{\min} = 1 \text{ ppm}$ [132]) auch unter Berücksichtigung der Mikroresonator-Verstärkung ab. Bei der Auswertung der ICL-Messungen ($\lambda = 3,3 \mu\text{m}$) korrespondieren die Detektionsgrenzen mit den in der Literatur genannten Werten inklusive der Mikroresonator-Korrektur. So konnten Jahjah et al. hier $c_{\min} = 0,1 \text{ ppm}$ Methan nachweisen [133]. Eine Literatur-Auswertung der QCL-Messungen ($\lambda = 7,915 \mu\text{m}$) kann leider nicht erfolgen, da keine Veröffentlichungen bei dieser Wellenlänge gefunden werden konnte. Die teils starke Abweichung der Standardabweichung untereinander resultiert aus den jeweils unterschiedlichen Integrationsstrecken auf der Stromstärke-Skala.

4.3 Mikro-QEPAS

Einer der größten Vorteile der QEPAS-Technik ist die Größe des eigentlichen Sensors und damit die minimal mögliche Systemgröße. Ein minimalistischer QEPAS-Sensor kann aus einer Laserdiode und einer Stimmgabel aufgebaut werden, wenn man zunächst die nachgeschaltete Elektronik vernachlässigt. Der Sensor wird für ein handelsübliches sogenanntes Butterfly-Gehäuse geplant und zunächst mittels CAD Software entworfen. Die CAD Studie ist in Abbildung 75 zu sehen.

Die Wahl des zu detektierenden Gases fiel auf Grund der momentanen Fokussierung der wissenschaftlichen Gemeinschaft auf Methan. Da momentan QCL- und ICL-Chips mit guten spektralen Eigenschaften und akzeptablem Preis-Leistungs-Verhältnis kaum zu beschaffen sind, fiel die Wahl der Wellenlänge auf eine Indiumphosphid-Diode bei $\lambda = 1650$ nm. Diese Laserdiode wurde, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, aufgebaut, auf einer Mikrobank platziert und im Butterfly-Gehäuse eingesetzt. Der Laserstrahl wurde anschließend mit einer asphärischen Linse kollimiert, die mit Hilfsstützen auch auf der Mikrobank befestigt wurde. Ursprünglich waren Zylinderlinsen für die Kollimation geplant (vgl. Abbildung 75), allerdings waren asphärischen Linsen für diesen Wellenlängenbereich besser verfügbar. Durch das Setzen der Linse (Lightpath 355536C) etwas weiter entfernt zur Laserdiode als der eigentliche Arbeitsabstand der Linse konnte eine Fokussierung des Laserstrahls innerhalb des Butterfly-Gehäuses realisiert werden. Schließlich wurde die Halterung mit der Quarzstimmgabel im Strahlengang am Fokuspunkt platziert. Der gefertigte Sensor ist in Abbildung 76 zu sehen.

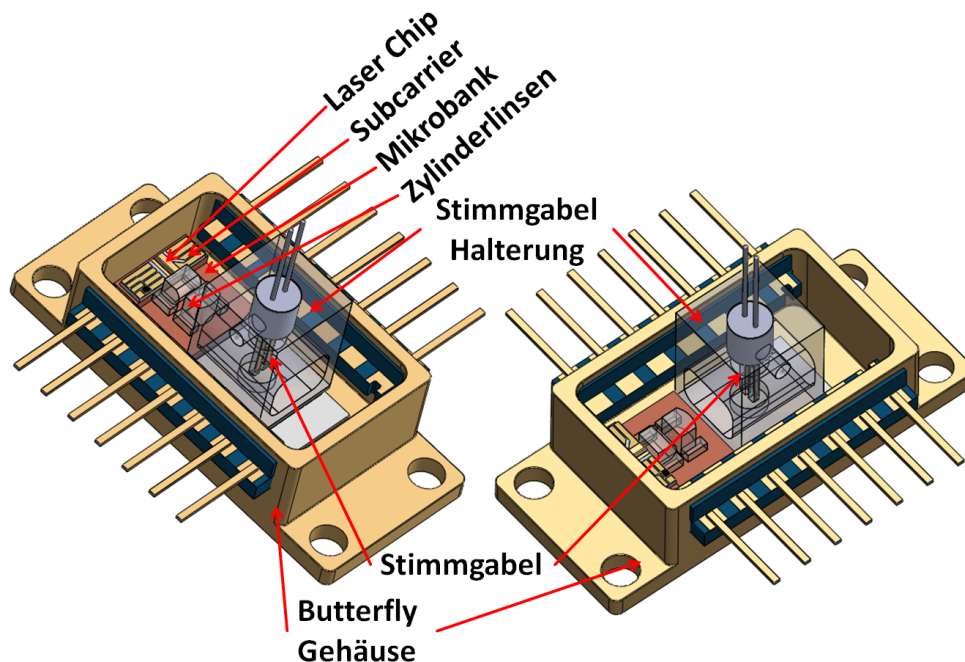


Abbildung 75: Darstellung der CAD-Machbarkeitsstudie zur Realisierung eines integrierten QEPAS-Sensors mit Anregungslaser im Butterfly-Gehäuse. Das Gehäuse ist innen 18,8 mm lang und 8,1 mm zwischen den Kontakten breit.

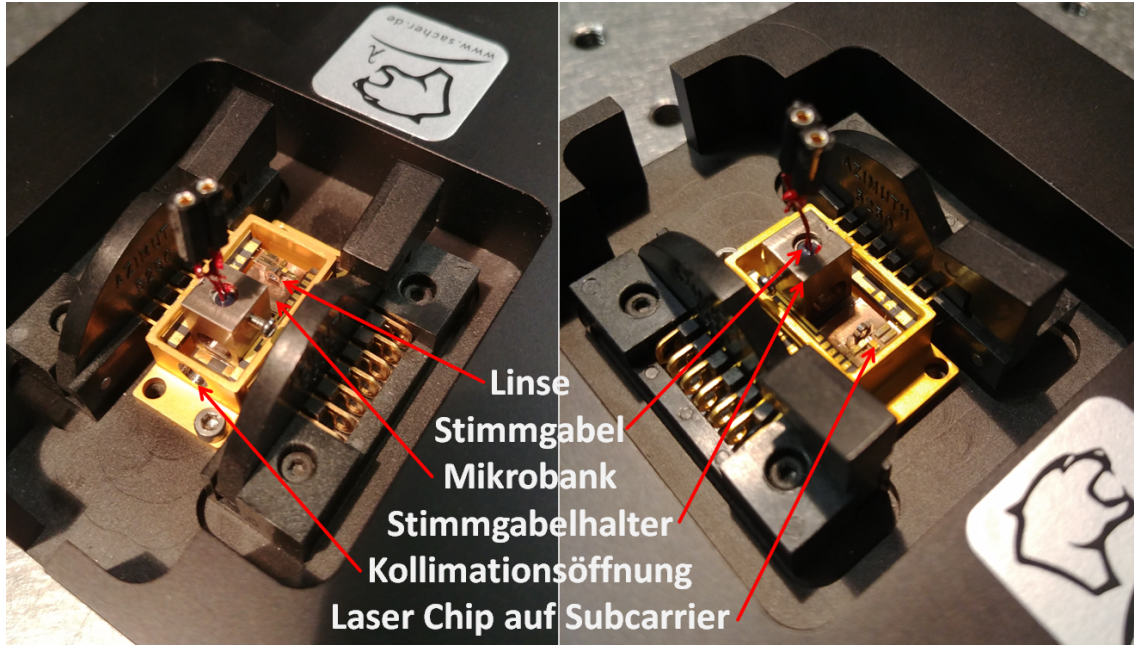


Abbildung 76: Bild des QEPAS-Sensors im Butterfly-Gehäuse mit integriertem Anregungslaser nach CAD-Studie aus Abbildung 75.

Die gemessenen Charakteristika, der für den QEPAS-Sensor im Butterfly verwendeten Laserdiode, sind in Abbildung 77 dargestellt. Die Eigenschaften dieser Laserdiode sind vergleichbar mit den Spezifikationen der $\lambda \sim 1650\text{nm}$ Diode aus Kapitel 4.2.2. In Abbildung 77 ist links die Leistung-Strom-Kennlinie dargestellt. Hier kann die Laserschwelle von $I_{th} = 14,3\text{mA}$ sowie die maximale Leistung von $P = 6,7\text{mW}$ bei $I = 100\text{mA}$ Diodenstrom abgelesen werden. Im mittleren Drittel ist das Durchstimmverhalten der Wellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{1,5\text{nm}}{15\text{K}}$) und Stromstärke ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = \frac{2,6\text{nm}}{60\text{mA}}$) zu sehen. Es folgt rechts das Seitenmodenunterdrückungsverhältnis, das einen Wert von $SMSR = 47,3\text{dB}$ aufweist.

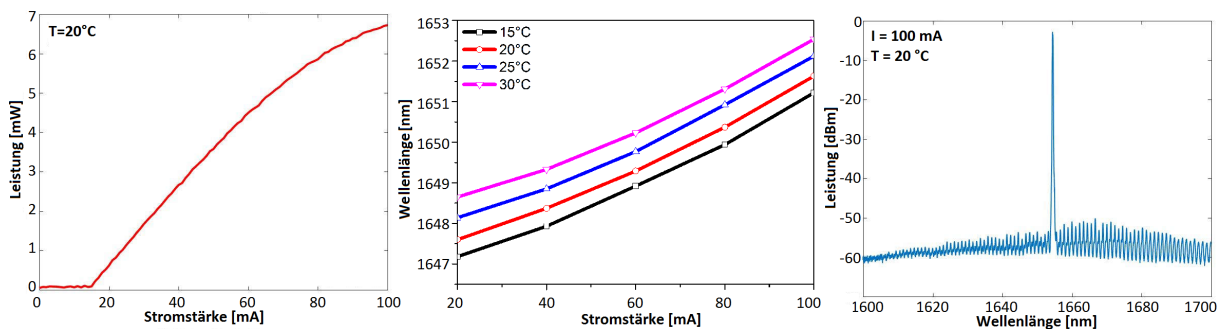


Abbildung 77: Darstellung der Charakterisierungsdaten des InP-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda \sim 1,65\text{ }\mu\text{m}$. Links: Leistung-Strom-Kennlinie. Mitte: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{1,5\text{nm}}{15\text{K}}$) und Stromstärke ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = \frac{2,6\text{nm}}{60\text{mA}}$). Rechts: Messung des Seitenmodenunterdrückungsverhältnisses, das einen Wert von $SMSR = 47,3\text{ dB}$ aufweist.

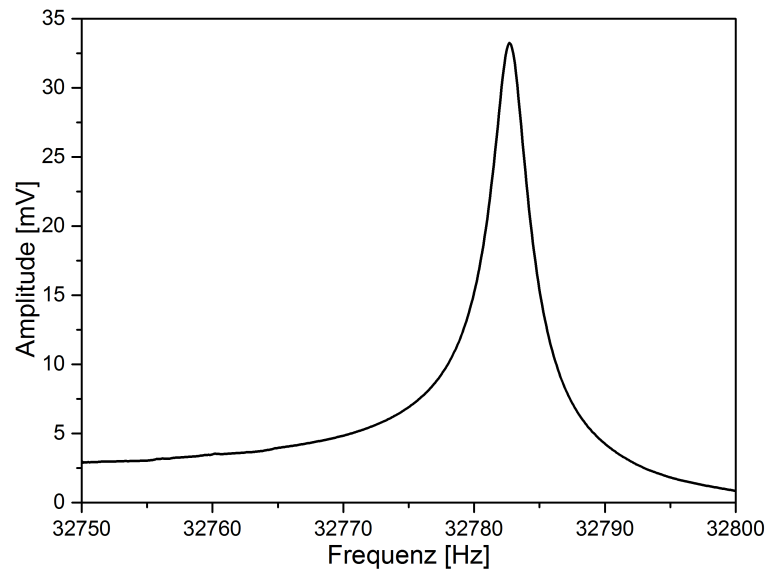


Abbildung 78: Darstellung der Resonanzfrequenz des miniaturisierten QEPAS-Sensors bei zugeführtem Methan und Normalbedingungen.

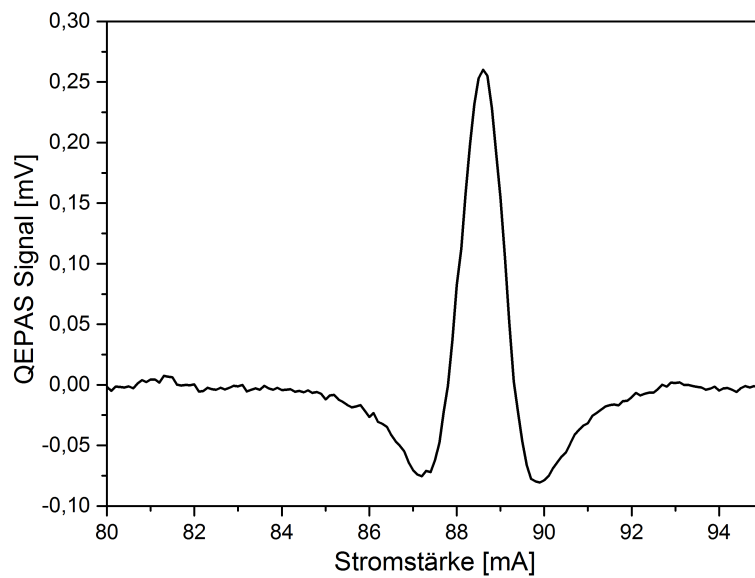


Abbildung 79: Darstellung des QEPAS-Signals gegen den Diodenstrom des miniaturisierten QEPAS-Sensors bei zugeführtem reinem Methan und Normalbedingungen.

Wie aus den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 zu erwarten war, konnte atmosphärisches Methan ($c_{atm} = 1,7 \text{ ppm}$) leider nicht nachgewiesen werden, da das Detektionslimit wohl auch hier oberhalb der atmosphärischen Konzentration liegt. Mit einer geregelten Gaszufuhr ($\dot{V} = 0,6 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ reines Methan) konnte allerdings Methan mit dem miniaturisierten QEPAS-Sensor nachgewiesen werden. Die Gaszufuhr wurde auch über den in den vorherigen Versuchen verwendete MFC geregelt und erfolgte über einen Schlauch,

dessen Ende vor der Kollimationsöffnung des Butterfly-Gehäuses befestigt wurde. An diesem Aufbau wurde zunächst die Resonanzkurve der Stimmgabel ermittelt und anschließend das QEPAS-Signal als Funktion des Diodenstroms gemessen. Die Resonanzkurve ist in Abbildung 78 zu sehen und das QEPAS-Signal ist in Abbildung 79 dargestellt.

Man kann eine maximale Nachweisgrenze definieren, wenn man davon ausgeht, dass das einströmende Methan vollständig andere Luftmoleküle verdrängt. Somit erfolgt die Berechnung des Detektionslimits nach der zuvor verwendeten 1σ Methodik. Das Integral dieser QEPAS-Kurve beträgt $A_{BTF} = 5,64 \text{ mVmA}$. Die einfache Standardabweichung des Rauschens ist $\sigma_{BTF} = 0,0161 \text{ mVmA}$. Hieraus folgt ein Signal-Rausch-Verhältnis von $S/N = 348,9$. Aus diesen Daten folgt eine Detektionsgrenze von $c_{BTF,min} = 2865 \text{ ppm}$.

Auswertung

Der miniaturisierte QEPAS-Sensor konnte realisiert werden. Allerdings konnte kein atmosphärisches Methan nachgewiesen werden. Dies ist mit der ermittelten Detektionsgrenze auch im Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 nachvollziehbar. Jedoch muss bei der hier bestimmten Nachweisgrenze beachtet werden, dass die Methankonzentration im Sensor nicht bestimmt werden konnte und hier für die Berechnung eine maximale Konzentration von $c_{BTF,in} = 100\%$ angenommen wurde. Somit handelt es sich hier um eine maximale Nachweisgrenze, so dass das tatsächliche Detektionslimit vermutlich näher an dem in Kapitel 4.2.2 bestimmten Wert ($c_{INP,min} = 320 \text{ ppm}$) liegen dürfte.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Planung, dem Aufbau und der Charakterisierung von Laserdioden auf Galliumantimonid-Basis mit einer Emissionswellenlänge um $\lambda \sim 1,9 \mu\text{m}$ bzw. $\lambda \sim 2,02 \mu\text{m}$. Desweiteren wurde mit diesen neuartigen GaSb-Lasern und einigen anderen Lasern Gase mit der quarz-verstärkten photoakustischen Spektroskopie untersucht. In diesem Rahmen wurde ein QEPAS-Versuchsaufbau als Qualifizierungswerkzeug am Standort geplant und neu aufgebaut. Außerdem wurde der QEPAS-Sensor für eine mobile Einsatzmöglichkeit in ein Butterfly-Gehäuse miniaturisiert.

Die Galliumantimonid-Laserchips konnten erfolgreich prozessiert und in Lasersystemen aufgebaut werden. Die Eigenschaften dieser Lasersysteme zeigen Verbesserungen bezüglich der Ausgangsleistung sowie des Einzelmodenverhaltens im Vergleich zu den bisher gängigen Indiumphosphid-basierten Lasersystemen. Die anvisierten Laserleistungen von $P_{DFB} > 5 - 10 \text{ mW}$ bzw. $P_{FP} > 30 \text{ mW}$ wurden erreicht.

Durch die hohe Leistung der Laser konnte moderne photoakustische Spektroskopie an relevanten Treibhausgasen und an medizinisch relevanten Gasen durchgeführt werden.

Desweiteren wurden vergleichende Messungen an Methan durchgeführt. Diese Messungen waren gedacht als Entscheidungshilfe für die wissenschaftliche Gemeinschaft, die noch unschlüssig ist, bei welcher Wellenlänge am Besten gemessen werden kann. Die bestimmten Nachweisgrenzen sind untereinander vergleichbar und entsprechen auch überwiegend den Angaben in der Literatur.

Literatur zu QEPAS-Messungen an Distickstoffmonoxid bei $\lambda \sim 2,13 \mu\text{m}$ und an Methan bei $\lambda \sim 7,915 \mu\text{m}$ wurden nicht gefunden. Somit kann hier auch kein Vergleich gezogen werden.

Wie bereits angesprochen, ist der direkte Vergleich der hier angegebenen Detektionslimite zur Literatur nicht unbedenklich, da auf Grund der Wahl der beigemischten Gase das Detektionslimit beeinflusst wird.

Außerdem wurde eine Miniaturisierung eines QEPAS-Sensors realisiert. Die Integration einer Quarzstimmgabel zusammen mit der Anregungsquelle in einem Butterfly-Gehäuse schafft neue Möglichkeiten der mobilen Spurengasdetektion. Hier konnte Methan gemessen werden. Durch Methanzufuhr wurde hiermit eine maximale Nachweisgrenze von $c_{BTF,min} = 2865 \text{ ppm}$ bestimmt.

Weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit am Galliumantimonid-Materialsystem soll die Lasereigenschaften in diesem Bereich weiter verbessern. Nach dieser erfolgreichen Umsetzung „einfacher“ Laserdioden wird an der Verwirklichung komplexerer Laser gearbeitet. Hier wird im Speziellen auf Frequenzkamm-Laser mit steuerbaren Absorbern, Laserchips mit Ringresonatoren und Laserdioden mit einzeln ansteuerbaren Segmenten geforscht.

Die Weiterentwicklung des internen QEPAS-Systems wird in mehrere Richtungen erfolgen. Hier können optische und/oder akustische Resonatoren (vgl. Kapitel 2.2.3) verwendet werden, um niedrigere Nachweisgrenzen zu realisieren.

Desweiteren soll für die Labormessungen ein Modell für das Verhalten des QEPAS-Signal-Integrals als Funktion des Drucks (vgl. Abbildungen 62, 66, 68 oder 70) entwickelt werden, um diese Methodik weiterzuentwickeln.

Primär geht auch dieser Bereich der Entwicklung in Richtung der weiteren Miniaturisierung der Messsysteme. Der hier vorgestellte QEPAS-Sensor im Butterfly-Gehäuse ist der erste Schritt in diese Richtung. Analog können natürlich auch Sensoren, die eine andere Wellenlänge verwenden, aufgebaut

werden, um die unterschiedlichen Nachweisgrenzen des Methans auszunutzen oder auch andere Gase zu messen. Die Umsetzung der QEPAS-Elektronik auf ein FPGA-Board ist geplant, um die Miniaturisierung weiter fortschreiten zu lassen und den mobilen Einsatz möglich zu machen. Diese mobilen QEPAS-Sensoren könnten dann per Drohne beispielsweise zur Lecksuche Gaspipelines abfliegen, die Qualität urbaner Luft überprüfen oder bei Bränden der Feuerwehr helfen, gefährliche Gase frühzeitig in noch geringen Konzentrationen zu detektieren und zu lokalisieren.

A Anhang

A.1 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] A. Einstein, “Zur Quantentheorie der Strahlung”, *Physikalische Zeitschrift*, Vol. 18, pp121 (1917)
- [2] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, “Laser”, 3. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, (1991)
- [3] T. H. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby”, *Nature*, Vol 187, pp493 (1960)
- [4] H. Niedrig, “Bergmann Schaefer - Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3 Optik” 10. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (2004)
- [5] L. Nähle, “Monomodige und weit abstimmbare Halbleiterlaser im GaSb-Materialsystem im Wellenlängenbereich von 3,0 – 3,4µm”, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2011)
- [6] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, “Coherent Light Emission From GaAs Junctions”, *Physical Review Letters*, Vol. 9, pp366 (1962)
- [7] I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, S. Sumski, “Junction Lasers which Operate Continuously at Room Temperature”, *Applied Physics Letters*, Vol. 17, pp109 (1970)
- [8] R. Q. Yang, “Infrared Laser based on Intersubband Transitions in Quantum Wells”, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 17, pp77 (1995)
- [9] M. C. Amann, F. Capasso, A. Larsson and M. Pessa, „Focus on advanced semiconductor heterostructures for optoelectronics“, *New Journal of Physics*, Vol 11, 125012 (2009)
- [10] H. Günzler, H.M. Heise, „IR-Spektroskopie“, 3. Auflage, VHC Verlag, Weinheim (1996)
- [11] K. H. Zogal, „MEMS weit abstimmbare VCSEL bei 1,55µm und 1,95µm“, Dissertation, Technischen Universität Darmstadt (2017)
- [12] J. Chen, „Compact Laser-Spectroscopic Gas Sensors using Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers“, Dissertation, Technischen Universität München (2010)
- [13] A. G. Bell, „On the production and reproduction of sound by light“, *American Journal of Science*, Vol. 20, pp305 (1880)
- [14] M. L. Viengerov, “New method of gas analysis based on tyndall-roentgen optoacoustic effect”, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol. 19, pp687 (1938)
- [15] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhrkin, R. F. Curl, and F. K. Tittel, „Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy“, *Optics Letters*, Vol. 27, pp1902 (2002)
- [16] X. Yang, Y. Xiao, Y. Ma, Y. He and F. K. Tittel, „A Miniaturized QEPAS Trace Gas Sensor with a 3D-Printed Acoustic Detection Module“, *Sensors* Vol. 17, pp1750 (2017)

- [17] P. Patimisco, A. Sampaolo, L. Dong, F. K. Tittel and V. Spagnolo, „Recent advances in quartz enhanced photoacoustic sensing“, *Applied Physics Reviews*, Vol. 5, pp011106 (2018)
- [18] J. Grehn, J. Krause, „Metzler-Physik“, 3. Auflage, Schrödel Verlag, Hannover (1998)
- [19] H. J. Eichler, J. Eichler, " Laser " , 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1995)
- [20] K. J. Ebeling, " Integrierte Optoelektronik " , 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1992)
- [21] T. P. Pearsall, " GaInAsP Alloy Semiconductors " , 1. Auflage, John Wiley & Sons Verlag, Chichester (1982)
- [22] L.A. Coldren, S.W. Corzine, M.L. Masanovic, „Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits“, 1. Auflage, John Wiley & Sons Verlag, Hoboken (2012)
- [23] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, „Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys“, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, pp5815, 2001
- [24] S.S. Beyertt, „Quantenfilm-Pumpen zur Leistungsskalierung von Halbleiter-Scheibenlasern“, Dissertation, Universität Stuttgart (2010)
- [25] W. Shockley, „The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors“, *The Bell System Technical Journal*, Vol. 28, pp435 (1949)
- [26] J. F. Janik, M. Drygas, M. M. Bucko, „Effect of precursor’s grain size on the conversion of microcrystalline gallium antimonide GaSb to nanocrystalline gallium nitride GaN“, *ICBN 2015*, Rio de Janeiro, Brazil (2015)
- [27] Y. P. Varshni, „Temperature dependence of the energy gap in semiconductors“, *Physica*, Vol. 34, pp149 (1967)
- [28] C. Ghezzi, R. Magnanini, A. Parisini, B. Rotelli, L. Tarricone, A. Bosacchi, S. Franchi, „Optical absorption near the fundamental absorption edge in Gasb“, *Physical Review B*, Vol. 52, pp1463 (1995)
- [29] G. Grosso, G. P. Parravicini, " Solid State Physics " , 2. Auflage, Elsevier Verlag, Oxford (2014)
- [30] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, " Electronic structure and optical properties of semiconductors " , Springer Verlag, Berlin (1989)
- [31] D. Madelung, „Intrinsic Properties of Group IV Elements and III–V, II–VI and I–VII compounds“, Springer Verlag, Berlin (1987)
- [32] J. Smoliner, "Grundlagen der Halbleiterphysik" , Springer Verlag, Berlin (2018)
- [33] H. Ibach, H. Lüth, „Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen; mit 17 Tafeln und 100 Übungen“, Springer Verlag, Berlin (2002)
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, „Quantenmechanik - Band 1“, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin (2007)

- [35] L. Vegard, " Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome", Zeitschrift für Physik, Vol. 5, pp17 (1921)
- [36] P. S. Zory, " Quantum Well Lasers" , 1. Auflage, Academic Press Inc, Bosten (1993)
- [37] L. Esaki, R. Tsu, „Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors“, IBM Journal of Research and Development, Vol. 14 , pp61 (1970)
- [38] L. Esaki, „Advances in Semiconductor Superlattices, Quantum Wells and Heterostructures“, Journal de Physique, Vol. 45, ppC5-3 (1984)
- [39] L. Shterengas, G. Kipshidze, T. Hosoda, M. Wang, T. Feng, G. Belenky, „Cascade Type-I Quantum Well GaSb-Based Diode Lasers“, Photonics Journal, Vol. 3, pp27 (2016)
- [40] T. Hosoda, M. Wang, L. Shterengas, G. Kipshidze, G. Belenky, „Three stage cascade diode lasers generating 500 mW near 3.2 μm “, Applied Physics Letters, Vol. 107, pp111106 (2015)
- [41] Y. Arakawa, A. Yariv, „Quantum Well Lasers-Gain, Spectra, Dynamics“, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 22, pp1887 (1986)
- [42] J. Chen, D. Donetsky, L. Shterengas, M. V. Kisin, G. Kipshidze, G. Belenky, „Effect of Quantum Well Compressive Strain Above 1% On Differential Gain and Threshold Current Density in Type-I GaSb-Based Diode Lasers“, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 44, pp1204 (2008)
- [43] N. Yulianto, B. Widiyatmoko, P. S. Priambodo, „Temperature Effect towards DFB-Laser Wavelength on Microwave Generation Based on Two Optical Wave Mixing“, International Journal of Optoelectronic Engineering, Vol. 5, pp21 (2015)
- [44] H. Ghafouri-Shiraz, " Distributed Feedback Laser Diodes and Optical Tunable Filters" , 1. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester (2003)
- [45] B. I. Bleaney, B. Bleaney, „Electricity and Magnetism“, 2. Auflage, Oxford University Press, London (1965)
- [46] A. von Hippel, „Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate“, Reviews of modern Physics, Vol. 22, pp221 (1950)
- [47] R.L. Sanford, „Temperature coefficient of magnetic permeability within the working range“, Bulletin of the Bureau of Standards, Vol. 12, pp1 (1915)
- [48] S.W. Teare, „Optics using MATLAB“, 1. Auflage, SPIE Press, Bellingham (2017)
- [49] E. Hecht, A. Zajac, „Optics“, 4. Auflage, Addison-Wesley Longman, Amsterdam (2003)
- [50] A. Miklós, P. Hess and Z. Bozóki, „Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology“, Review of Scientific Instruments Vol. 72, pp1937 (2001)
- [51] A.A. Kosterev, T.S. Mosely, F.K. Tittel, „Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN“, Applied Physics B; Vol: 85, pp295 (2006)

- [52] M. Mordmüller, „QEPAS mit zusätzlicher elektrischer Anregung der Stimmgabel“, Dissertation, Technische Universität Clausthal (2019)
- [53] R. Pennetta, „Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy based on quantum cascade lasers and single-mode mid-IR lasers for trace detection of SF_6 “, Masterarbeit, Università degli Studi di Bari (2014)
- [54] A. C. Tam, „Ultra sensitive laser spectroscopy“, Academic Press, New York (1983)
- [55] L. B. Kreuzer, „Optoacoustic Spectroscopy and Detection“, Academic Press, New York (1977)
- [56] A. Zifarelli, „Gas spectroscopy exploiting a monolithic DFB-QCLs array source“, Dissertation, Università degli Studi di Bari (2017)
- [57] P.M. Morse, K.U. Ingard, „Theoretical acoustic“, Princeton University Press, Princeton (1968)
- [58] C. Yingchun, „Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy and its Association with Fiber-Optic Devices“, Dissertation, The Hong Kong Polytechnic University (2013)
- [59] F. Yehya, A. K. Chaudhary, „Designing and Modeling of Efficient Resonant Photo Acoustic Sensors for Spectroscopic Applications“, Journal of Modern Physics, Vol. 2, pp200 (2011)
- [60] H. Yoda, H. Ikeda, Y Yamabe, „Low power crystal oscillator for electronic wrist watch“, Proceedings 26th ASFC Ann. Symp. on Frequency Control, pp140 (1972)
- [61] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, J. Přívratská, „Fundamentals of Piezoelectric Sensorics“, 1. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg (2010)
- [62] Y. Qin, R. Reifengerger, „Calibrating a tuning fork for use as a scanning probe microscope force sensor“, Review of Scientific Instruments, Vol. 78, pp063704 (2007)
- [63] N. Ullah, S. J. Park, Y. J. Lee, „Experimental Investigation of the Decrease in the Quality Factor and Calculation of the Mechanical Properties of Quartz Tuning Forks from Analogous Electrical Parameters“, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 67, pp733 (2015)
- [64] J.M. Friedt and É. Carry, „Introduction to the quartz tuning fork“, American Journal of Physics, Vol. 75, pp415 (2007)
- [65] P. Patimisco, G. Scamarcio, F. K. Tittel, V. Spagnolo, „Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy: A Review“, Sensors, Vol 14, pp6165 (2014)
- [66] A.A. Kosterev, Y.A. Bakhrkin, F.K. Tittel, „Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region“, Applied Physics B, Vol. 80, pp133 (2005)
- [67] Q. Zhang, J. Chang, Z. Cong, Y. Feng, Z. Wang, J. Sun, „Scanned-wavelength intra-cavity QEPAS sensor with injection seeding technique for C_2H_2 detection“, Optics & Laser Technology, Vol. 120, pp105751 (2019)

- [68] A. Sampaolo, P. Patimisco, L. Dong, A. Geras, G. Scamarcio, T. Starecki, F. K. Tittel, V. Spagnolo, „Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy exploiting tuning fork overtone modes“, *Applied Physics Letters*, Vol. 107, pp231102 (2015)
- [69] A. Castellanos-Gomez¹, N. Agraït^{1,2,3} and G. Rubio-Bollinger, „Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy“, *Nanotechnology*, Vol. 20, pp1357 (2009)
- [70] T. D. Rossing, D. A. Russell, D. E. Brown, „On the acoustics of tuning forks“, *American Journal of Physics*, Vol. 60, pp215502 (1991)
- [71] M. Christen, „Air and Gas damping of Quartz Tuning Forks“, *Sensors and Actuators*, Vol. 4, pp555 (1983)
- [72] A. Bertram, R. Glüge, „Solid Mechanics“, 1. Auflage, Springer-Verlag, Cham (2015)
- [73] M.H. Kahrobaiyan, M.T.Ahmadian, P.Haghighi, A.Haghighi, „Sensitivity and resonant frequency of an AFM with sidewall and top-surface probes for both flexural and torsional modes“, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 52, pp1357 (2010)
- [74] J. Curie and P. Curie, " Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces" , *Bulletin de la Société minéralogique de France*, Vol. 3, pp294 (1880)
- [75] K. K. Leang, Q. Zou, G. Pannozzo, „Teaching Modules on Modeling and Control of Piezoactuators for System Dynamics, Controls, and Mechatronics Courses“, *IEEE Transactions on Education*, Vol. 53, pp372 (2010)
- [76] Y. Ma, „Review of Recent Advances in QEPAS-Based Trace Gas Sensing“, *Applied Sciences*, Vol. 8, pp1822 (2018)
- [77] M. Winkowski, T. Stacewicz, „Low noise, open-source QEPAS system with instrumentation amplifier“, *Scientific Reports*, Vol. 9, pp1838 (2019)
- [78] P. Patimisco, A. Sampaolo, H. Zheng, L. Dong, F. K. Tittel, V. Spagnolo, „Quartz-enhanced photoacoustic spectrophones exploiting custom tuning forks: A Review“, *Advances in Physics: X*, Vol. 2, pp169 (2017)
- [79] L. Dong, A.A. Kosterev, D. Thomazy, F.K. Tittel, „QEPAS spectrophones: Design, optimization, and performance“, *Applied Physics B*, Vol.100, pp627 (2010)
- [80] J. Wojtas, A. Gluszek, A. Hudzikowski, F. K. Tittel, „Mid-Infrared Trace Gas Sensor Technology Based on Intracavity Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy“, *Sensors*, Vol. 17, pp513 (2017)
- [81] P. Patimisco, A. Sampaolo, F. K. Tittel, V. Spagnolo, „Mode matching of a laser-beam to a compact high finesse bow-tieoptical cavity for quartz enhanced photoacoustic gas sensing“, *Sensors and Actuators A*, Vol. 267, pp70 (2017)
- [82] S. Dello Russo, „Analysis of acoustic coupling between tuning forks and resonator tubes for photoacoustic gas sensing“, *Masterarbeit, Università degli Studi di Bari* (2017)

- [83] M. Giglio, G. Menduni, P. Patimisco, A. Sampaolo, A. Elefante, V. M. N. Passaro, V. Spagnolo, „Damping Mechanisms of Piezoelectric Quartz Tuning Forks Employed in Photoacoustic Spectroscopy for Trace Gas Sensing“, *Physica Status Solidi A*, Vol. 216, pp1800552 (2019)
- [84] T. Starecki, P. Z. Wiczorek, „A High Sensitivity Preamplifier for Quartz Tuning Forks in QEPAS (Quartz Enhanced PhotoAcoustic Spectroscopy) Applications“, *Sensors*, Vol. 17, pp2528 (2017)
- [85] E. Kleinbaum, G. A. Csáthy, „A transimpedance amplifier for remotely located quartz tuning forks“, *Review of Scientific Instruments* Vol. 83, pp126101 (2012)
- [86] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman and P. J. Kindlemann, „Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks“, *Review of Scientific Instruments* Vol. 71, pp2776 (2000)
- [87] A.A. Kosterev, P.R. Buerki, L. Dong, M. Reed, T. Day, F.K. Tittel, „QEPAS detector for rapid spectral measurements“, *Applied Physics B*, Vol.100, pp173 (2010)
- [88] P. Patimisco, A. Sampaolo, Y. Bidaux, A. Bismuto, M. Scott, J. Jiang, A. Muller, J. Faist, F. K. Tittel, V. Spagnolo, „Purely wavelength- and amplitude-modulated quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy“, *Optics Express*, Vol. 24, pp25943 (2016)
- [89] T. Milde, M. Hoppe, H. Tatenguem, M. Mordmüller, J. O’Gorman, U. Willer, W. Schade, J. Sacher, „QEPAS sensor for breath analysis: a behavior of pressure“, *Applied Optics*, Vol. 57, ppC120 (2018)
- [90] A. Elia, P. M. Lugarà, C. Di Franco, V. Spagnolo, „Photoacoustic Techniques for Trace Gas Sensing Based on Semiconductor Laser Sources“, *Sensors*, Vol. 9, pp9616 (2009)
- [91] X. Yang, Y. Xiao, Y. Ma, Y. He, F. K. Tittel, „A Miniaturized QEPAS Trace Gas Sensor with a 3D-Printed Acoustic Detection Module“, *Sensors*, Vol. 17, pp1750 (2017)
- [92] D. A. Anghel, A. R. Sterian, P. E. Sterian, „Modeling Quantum Well Lasers“, *Mathematical Problems in Engineering*, Volume 2012, pp736529 (2011)
- [93] M. A. Herman, H. Sitter, „Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status“, 2. Auflage, Springer, Berlin (1996)
- [94] F. Pattini, „Growth of oxide thin films for energy devices by Pulsed Electron Deposition“, *Dissertation*, Università degli Studi di Parma (2014)
- [95] G. Kostovski, „Advances in Unconventional Lithography“, 1. Auflage, Kapitel 6, IntechOpen, London (2011)
- [96] Loomis Industries, „LSD-100 Series Machines“, Manuel
- [97] A. Inmann, D. Hodgins, „Microassembly and micropackaging of implantable systems“, 1. Auflage, Woodhead Publishing, Oxford (2013)
- [98] N. Yasrebi, B. Bagheri, P. Yazdanfar, B. Rashidian, P. Sasanpour, „Optimization of Sputtering Parameters for the Deposition of Low Resistivity Indium Tin Oxide Thin Films“, *Acta Metallurgica Sinica*, Vol 27, pp324 (2014)

- [99] M. Honsberg, „Reaktives Ionenätzen von InGaAsP in Methan/Wasserstoff“, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1993)
- [100] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, „Spectroscopic Analysis of the Interface Between Si and Its Thermally Grown Oxide“, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 127, pp1359 (1980)
- [101] T. Dessauvage, „Untersuchung dünner Si₃N₄ - Schichten mit Ellipsometrie und RBS“, Diplomarbeit, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (1997)
- [102] I. H. Malitson, „Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica“, Journal of the optical Society of America, Vol. 55, pp1205 (1965)
- [103] M. Jetter, R. Rossbach, P. Michler, „Rote VCSEL für Hochgeschwindigkeits-Datenübertragung über POF“, Photonik, Vol. 1, pp395 (2008)
- [104] A. Jiménez, T. Milde, N. Staacke, C. Aßmann, G. Carpintero, J. Sacher, „Narrow-line external cavity diode laser micro-packaging in the NIR and MIR spectral range“, Applied Physics B, Vol. 123, pp206 (2017)
- [105] “Semiconductor database of Ioffe Inst. St. Petersburg,” <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>
- [106] J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, „Electronic Structures of Semiconductor Alloys“, Physical Review B, Vol. 1, pp3351 (1970)
- [107] A. G. Thompson, J. C. Woolley, „Energy-Gap Variation in mixed III-V Alloys“, Canadian Journal of Physics, Vol. 45, pp255 (1967)
- [108] S. Kasap, P. Capper, „Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials“, 1. Auflage, Kapitel 40, Springer, Cham (2017)
- [109] D. Donetsky, S. P. Svensson, L. E. Vorobjev, G. Belenky, „Carrier lifetime measurements in short-period InAs/GaSb strained-layer superlattice structures“, Applied Physics Letters, Vol. 95, pp212104 (2009)
- [110] R. F. Kazarinov, R. A. Suris, “Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice” Fiz. Tekh. Poluprov. in Sov. Phys. Semicond., Vol. 5, pp797 (1971)
- [111] A. Salhi, A. A. Al-Muhanna, „Self-Consistent Analysis of Quantum Well Number Effects on the Performance of 2.3µm GaSb-Based Quantum Well Laser Diodes“, IEEE Journal of selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 15, pp918 (2009)
- [112] M. Grupen, K. Hess, „Simulation of Carrier Transport and Nonlinearities in Quantum-Well Laser Diodes“, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 34, pp120 (1998)
- [113] S. Putz, " Circuit Cavity QED with Macroscopic Solid-State Spin Ensembles" , 1. Auflage, Springer Nature, Cham (2017)

- [114] L. Shterengas, G. L. Belenky, A. Gourevitch, D. Donetsky, J. G. Kim, R. U. Martinelli, D. Westerfeld, „High-Power 2.3- μm GaSb-Based Linear Laser Array“, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 16, pp317 (2004)
- [115] L. Shterengas, G. Kipshidze, T. Hosoda, R. Liang, T. Feng, M. Wang, A. Stein, G. Belenky, „Cascade Pumping of 1.9 – 3.3 μm Type-I Quantum Well GaSb-based Diode Lasers“, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 23, pp1 (2017)
- [116] D. Donetsky, G. Kipshidze, L. Shterengas, T. Hosoda, G. Belenky, „2.3 μm type-I quantum well GaInAsSb/AlGaAsSb/GaSb laser diodes with quasi-CW output power of 1.4W“, Electronics Letters, Vol. 43, pp810 (2007)
- [117] D. Donetsky, J. Chen, L. Shterengas, G. Kipshidze, D. Westerfeld, „2.3- μm High-Power Type I Quantum-Well GaInAsSb/AlGaAsSb/GaSb-Laser Diode Arrays with Increased Fill Factor“, Journal of Electronic Materials, Vol. 37, pp1770 (2008)
- [118] R. Ferrini, M. Patrini, S. Franchi, „Optical functions from 0.02 to 6 eV of Al_xGa_{1-x}Sb/GaSb epitaxial layers“, Journal of Applied Physics, Vol. 84, pp4517 (1998)
- [119] G. Ghosh, „Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals“, Optics Communications, Vol. 163, pp95 (1999)
- [120] K. Luke, Y. Okawachi, M. R. E. Lamont, A. L. Gaeta, M. Lipson, „Broadband mid-infrared frequency comb generation in a Si₃N₄ microresonator“, Optics Letters, Vol. 40, pp4823 (2015)
- [121] H. H. Li, „Refractive Index of Silicon and Germanium and Its Wavelength and Temperature Derivatives“, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 9, pp561 (1980)
- [122] L. Gao, F. Lemarchand, M. Lequime, „Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering“, Optics Express, Vol. 20, pp15734 (2012)
- [123] R. Boidin, T. Halenkovič, V. Nazabal, L. Beneš, P. Němec, „Pulsed laser deposited alumina thin films“, Ceramics International, Vol. 42, pp1177 (2016)
- [124] “HITRAN spectra simulation website“, <http://spectraplot.com>.
- [125] M. Phillips, K. Gleeson, M. B. Hughes, J. Greenberg, R. N. Cataneo, L. Baker, and P. McVay, “Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study,” Lancet, Vol. 353, pp1930 (1999)
- [126] G. Wysocki, A. A. Kosterev, F. K. Tittel, „Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO₂ at $\lambda = 2\mu\text{m}$ “, Applied Physics B, Vol. 85, pp301 (2006)
- [127] R. Lewicki, G. Wysocki, A. A. Kosterev, F. K. Tittel, „Carbon dioxide and ammonia detection using 2 μm diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy“, Applied Physics B, Vol. 87, pp157 (2007)

- [128] Y. Ma, R. Lewicki, M. Razeghi, F. K. Tittel, „QEPAS based ppb-level detection of CO and N_2O using a high power CW DFB-QCL“, *Optics Express*, Vol. 21, pp1008 (2013)
- [129] J. C. Petersen, L. Lamard, Y. Feng, J. Focant, A. Peremans, M. Lassen, „Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for breath analyses“, *SPIE Proceedings*, Vol. 10055, *Optics and Biophotonics in Low-Resource Settings III*, pp1005503 (2017)
- [130] L. Dong, J. Wright, B. Peters, B. Ferguson, F. K. Tittel, S. McWhorter, „Compact QEPAS sensor for trace methane and ammonia detection in impure hydrogen“, *Applied Physics B*, Vol. 107, pp24037 (2012)
- [131] A. A. Kosterev, Y.A. Bakhirkin, F. K. Tittel, S. McWhorter, B. Ashcraft, „QEPAS methane sensor performance for humidified gases“, *Applied Physics B*, Vol. 92, pp103 (2008)
- [132] M. Jahjah, A. Vicet, Y. Rouillard, „A QEPAS based methane sensor with a 2.35 μ m antimonide laser“, *Applied Physics B*, Vol. 106, pp483 (2012)
- [133] M. Jahjah, S. Belahsene, L. Nöhle, M. Fischer, J. Koeth, Y. Rouillard, A. Vicet, „Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with a 3.38 μ m antimonide distributed feedback laser“, *Optics Letters*, Vol. 37, pp2502 (2012)

A.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

1	Übersicht der Halbleitermaterialien bezüglich der emittierten Wellenlänge bzw. Photonenenergie nach [9].	3
2	Modell-Darstellung eines Halbleiterlasers mit den Facettenreflektivitäten R_1 und R_2 , dem Lasermedium und der elektrischen (Strom-) Pumpe [5].	7
3	Schematische Darstellung der Laserkennlinien. Die P-I-Kennlinie ist in Rot dargestellt mit dem Parameter des Schwellstroms I_{th} und den drei möglichen Phasen: Die spontane Emission ($I < I_{th}$), die stimulierte Emission ($I > I_{th}$) und das thermische Überrollen. Die U-I-Kennlinie ist in Blau dargestellt [5].	9
4	Kubisch flächenzentrierte (fcc) Zinkblendestruktur für GaSb mit grauen Gallium- und gelben Antimon-Atomen sowie der Gitterkonstante a [26].	10
5	Brillouin-Zone eines kubischen, flächenzentrierten (fcc) Gitters (gekürzter Oktaeder) mit Punkten hoher Symmetrie: $\Gamma = (0, 0, 0)$; $X = (1, 0, 0)$; $L = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [29].	11
6	Berechnete Bandstrukturen verwendeter binärer Halbleiter bei $T = 0\text{ K}$ in den Richtungen $\vec{\Gamma L}$ und $\vec{\Gamma X}$ der ersten Brillouin-Zone [30].	12
7	Darstellung der Bandlückenenergie E_g bzw. der Wellenlänge (nach Gleichung 9) gegen die Gitterkonstante für binäre Halbleiter bei $T = 300\text{ K}$ [5, 33].	13
8	Schematische Darstellung des photoakustischen Effekts zur photoakustischen Spektroskopie nach [50].	17
9	Links: Fotografie einer Standard-Quarzstimmgabel zur Einschätzung der Größenverhältnisse. Rechts: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Standard-QTF [64].	23
10	Links: Schaltungsskizze für die Stimmgabel-Charakterisierung einschließlich des Ersatzschaltbilds für die Quarzstimmgabel [65]. Rechts: CAD Zeichnung einer Standard-Quarzstimmgabel. Jedes Bein hat die angegebenen Maße: $y_0 = 3,2\text{ mm}$; $w_0 = 0,33\text{ mm}$; $t_0 = 0,4\text{ mm}$. Unten links eingefügt ist die elektrische Schaltung der Elektroden A und B , die auf die Beine aufgedampft sind [65].	23
11	Stromamplituden- und Phasenmessung bei einer Frequenzvariation einer Quarzstimmgabel bei 1 bar [62].	24
12	Darstellung der möglichen antisymmetrischen Vibrationsbiegemoden in der x-y-Ebene der Quarzstimmgabel: (a) Erste Vibrationsbiegemode, (b) dritte Vibrationsbiegemode mit einer harmonischen Oberschwingung. Die hier zugrunde liegende Annahme der Länge eines Stimmgabelbeins ist $L = 17\text{ mm}$ [68].	25
13	(a) Vereinfachte Darstellung des piezoelektrischen Effekts für SiO_2 [75]. (b) Darstellung der Kristallstruktur von Siliziumdioxid [61]. (c) Vereinfachte Darstellung der Elektrostriktion für SiO_2 [75].	27

14	Übersicht über eine Auswahl der QEPAS Variationen: (a) Bare QEPAS [78], (b) Dual-Tube QEPAS [78], (c) Single-Tube QEPAS [78], (d) Double Dual-Tube QEPAS [17], (e) Bare Double Fork QEPAS [17], (f) Dual-Tube Double Fork QEPAS [17], (g) Single-Tube Double Fork QEPAS [17], (h) intra-cavity QEPAS [17].	29
15	(a) Darstellung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ als Lorentz-Verteilung sowie (b) deren erste Ableitung $S_{1\omega}$ und zweite Ableitung $S_{2\omega}$. $S_{2\omega}$ ist allerdings eine Überlagerung der zweiten Ableitung mit der RAM (c) [53].	33
16	Darstellung der unterschiedlichen Auslenkung der Stimmgabelbeine: (a) Antisymmetrische Auslenkung in Folge eines detektierbaren Ereignisses zwischen den Beinen, (b) symmetrische Auslenkung in Folge von Rauschen, das außerhalb der Beine entstanden ist (In Anlehnung an [65]).	34
17	Darstellung einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage mit UHV-Kammer und Halbleitermaterialien in den Effusionszellen [94]	37
18	Darstellung des Ätzverfahrens zur Strukturierung des Halbleiterwafers [95]	38
19	Ritz- und Brechmaschine (Loomis LSD-100) [96]	38
20	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Kugel-Keil-Drahtbonders mit den einzelnen Prozessschritten [97]	39
21	Schematische Darstellung der Sputteranlage [98]	40
22	Links: CAD Zeichnung des Laserbarrenhalters ohne Abdeckbarren mit Monitorlaser und Detektor. Rechts: Vergrößerte Darstellung des interessanten Bereichs des Laserbarrenhalters.	41
23	Skizze des QEPAS-Aufbaus bestehend aus dem optischen Teil (Laser mit Lasertreiber, Linsen und Messzelle der QTF) und der Auswertelektronik (TI-Verstärker, Lock-In-Verstärker, Funktionsgenerator und PC). Der Faserausgang des Lasers mit Faserkoppler sowie die zweite Linse sind optional.	42
24	Foto der optischen QEPAS-Einheit. Hier wurde hinter der QEPAS-Zelle ein Detektor als Justagehilfe verbaut.	42
25	QEPAS-Zelle als CAD-Explosionszeichnung.	43
26	Beispieldarstellung der Definition des roten Signal- und des blauen Noise-Fensters bei einer QEPAS-Messung. Hier dargestellt ist die Messung von Methan bei $\lambda \sim 1,651 \mu\text{m}$	45
27	Schematische Darstellung des Schichtsystems eines Kantenemitters	46
28	Berechneter Moden-Abstand in nm als Funktion der Laserchiplänge in μm	47
29	Berechnung der optischen Leistung in mW bzw. der Schwellstromstärke in mA gegen die absolute Frontfacetten-Reflektivität [104]. Das Maximum der optischen Leistung liegt bei 8,6% der Frontfacetten-Reflektivität.	47
30	Berechnung der Bandlückenenergie $E_g(x)$ über die Bowing-Formel (Gl. 68) gegen Indiumkonzentration x mit den eingesetzten Materialkonstanten $E_{g,GaIn} = 0,72 \text{ eV}$ sowie $E_{g,SbIn} = 0,19 \text{ eV}$ und dem Bowing-Parameter $C_{Sb_xGa_{1-x}In} = -0,415 \text{ eV}$ nach [23].	49
31	Darstellung der modalen Verstärkung in Abhängigkeit von der Stromdichte für eine Variation der Potentialtopfzahl [111]	50
32	Simulation der Modenverstärkung für den Wafer mit zentraler Wellenlänge um $\lambda \sim 1,9 \mu\text{m}$	51

33	Simulation der Bandlücke gegen die Schichtdicken für den 1,9 μm -Wafer. Zu sehen sind die drei Potentialtöpfe dieses Übergitters mit den Barrieren sowie deren Ausdehnung und die Bandlücke.	52
34	Simulation der Modenverstärkung für den Wafer mit zentraler Wellenlänge um $\lambda \sim 2,02 \mu\text{m}$	52
35	Simulation der Bandlücke gegen die Schichtdicken für den 2,02 μm -Wafer. Zu sehen sind die drei Potentialtöpfe dieses Übergitters mit den Barrieren sowie deren Ausdehnung und die Bandlücke.	53
36	Simulation der Leistung-Strom-Kennlinie für FP-Laser mit angenommenen $\alpha_{int} = 7 \text{ cm}^{-1}$ Verlusten und $R_f = 10\%$ Frontfacetten-Reflektivität	54
37	Simulation der Leistung-Strom-Kennlinie für DFB-Laser mit angenommenen $\alpha_{int} = 20 \text{ cm}^{-1}$ Verlusten und $R_f = 10\%$ Frontfacetten-Reflektivität	54
38	Simulation der LI Kennlinien mit Variation der Frontfacettenreflektivitäten für DFB-Laser mit den internen Verlusten $\alpha_{DFB} = 20 \text{ cm}^{-1}$ und einer Chiplänge von $L = 600 \mu\text{m}$	55
39	Darstellung des Wafer-Layouts mit den vier nummerierten Vierteln ($W = 25 \text{ mm}$, $L = 23 \text{ mm}$).	56
40	Photolumineszenz-Spektren der beiden GaSb-Wafer	57
41	Schematische Darstellung der Ätzschritte des Frontends. Links: Erster Ätzschritt mit 300 nm zur Freilegung des Wellenleiters. Rechts: Zweiter Ätzschritt für weiteren 1850 nm, hier mit Einätzung der DFB-Gitterstrukturen.	58
42	Simulation der intern reflektierten Leistungen als Funktion der Wellenlänge und als Variation der DFB-Gitterstrichzahl für den Wafer mit zentraler Wellenlänge um $\lambda \sim 1,9 \mu\text{m}$	59
43	Darstellung der maximalen intern reflektierten Leistungen gegen die DFB-Gitterstrichzahl aus Abbildung 42.	59
44	Darstellung der FWHM der intern reflektierten Leistungen gegen die DFB-Gitterstrichzahl aus Abbildung 42.	60
45	Lichtmikroskopische Aufnahme der eingätzten DFB-Gitterstrukturen im Wellenleiter.	60
46	Darstellung eines strukturierten DFB-Laserchips mit den in der Epitaxie und im Frontend erzeugten Strukturen und den Laserfacetten.	61
47	Simulierte Reflektivitäten der $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ Schichtpaare	62
48	Simulierte Reflektivitäten der $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ Schichtpaare	62
49	Die $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ Schichtpaare als Simulation der Ausgabe des Detektors an der Monitordiode.	63
50	Die $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ Schichtpaare als Simulation der Ausgabe des Detektors an der Monitordiode.	64
51	Simulierte Reflektivitäten der AR-Beschichtung für einen Laser mit zentraler Wellenlänge um 2 μm	65
52	Die AR-Beschichtung als Simulation der Ausgabe des Detektors an der Monitordiode. Der SiO_2 Anteil, der hier eine steigende Transmission bewirkt, wurde zur besseren Unterscheidbarkeit Blau aufgetragen und der für die sinkende Transmission Grün.	65
53	CAD-Zeichnung des Submounts. Grau gefärbt sind die Au/Sn metallisierten Lötflächen und gelb gefärbt sind die Ti/Pt/Au metallisierten Bondflächen.	66

54	Lichtmikroskopische Aufnahmen der aufgelöteten und gebondeten Laserdiode auf dem Submount von Abbildung 53.	67
55	Darstellung der Charakterisierungsdaten des GaSb-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda \sim 2 \mu\text{m}$. Oben links: Leistungs-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Thermisches und elektrisches Durchstimmverhalten. Unten links: Seitenmodenunterdrückungsverhältnis. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption bei $P = 0,0045 \text{ atm}$ und $T = 25^\circ\text{C}$	69
56	Darstellung der Charakterisierungsdaten des GaSb-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda \sim 2,127 \mu\text{m}$. Oben Links: Leistungs-Strom-Kennlinie. Oben Rechts: Thermisches und elektrisches Durchstimmverhalten. Unten Links: Seitenmodenunterdrückungsverhältnis. Unten Rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption bei $P = 1 \text{ atm}$ und $T = 25^\circ\text{C}$	70
57	Messung der Resonanzfrequenz der QTF für eine Variation des CO_2 -Gasdrucks in der QEPAS-Zelle. Oben links eingefügt ist das Verhalten der Fläche unter der RF-Kurve gegen den Druck.	71
58	Darstellung des Qualitätsfaktors nach Gleichung 45 der RF Messungen aus Abbildung 57. Als Hilfestellung wurde eine Regression mit $Q \propto p^{-\frac{1}{2}}$ eingefügt.	72
59	Rotations-Vibrations-Spektrum von Kohlenstoffdioxid um $\lambda \sim 2 \mu\text{m}$ mit Ausweisung des R- und des P-Zweigs [124].	72
60	Messung des QEPAS-Signals über eine Variation des Stroms an mehreren CO_2 -Linien (R8 –R12).	73
61	Messung des QEPAS-Signals gegen den Diodenstrom für eine Variation des CO_2 -Gasdrucks.	73
62	Dargestellt sind die QEPAS-Messungen gegen die Druckvariation. Die beiden Regressionsgeraden treffen sich im Zenit bei $P_{\text{CO}_2} = 372,3 \text{ mbar}$ und $A = 19,2 \text{ mVmA}$	74
63	Messung der Resonanzkurven von N_2O für eine Variation des Gasdruckes in der QEPAS-Zelle.	75
64	Rotations-Vibrations-Spektrum von Distickstoffmonoxid um $\lambda \sim 2,115 \mu\text{m}$ mit Ausweisung des R- und des P-Zweigs [124].	76
65	Messung des QEPAS-Signals gegen den Diodenstrom für eine Variation des N_2O -Gasdrucks. Auf Grund der geringeren Messpunktdichte wurden hier Regressionen zur Visualisierung mit der zweiten Ableitung der Lorentz Verteilung hinzugefügt. Die Abweichungen zu dieser sind mit der Stör-Frequenzmodulation (vgl. Abb. 15) zu erklären.	76
66	Darstellung der Messung des QEPAS gegen die Druckvariation. Die beiden Regressionsgeraden treffen sich im Zenit bei $P_{\text{N}_2\text{O}} = 114,2 \text{ mbar}$ und $U = 10,3 \text{ mVmA}$	77
67	Darstellung der Charakterisierungsdaten des InP-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 1,65 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{1,5 \text{ nm}}{15 \text{ K}}$) und Stromstärke ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = \frac{0,89 \text{ nm}}{50 \text{ mA}}$). Unten links: Messung des Seitenmodenunterdrückungsverhältnisses, das einen Wert von $\text{SMSR} = 48,4 \text{ dB}$ aufweist. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.	78

68	Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei ca. $\lambda \sim 1,65 \mu\text{m}$. Das Maximum konnte extrapoliert werden auf $P_{InP} = 397,7 \text{ mbar}$	79
69	Darstellung der Charakterisierungsdaten des GaSb-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 2,297 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{2,3 \text{ nm}}{10 \text{ K}}$) und Stromstärke ($\frac{1,88 \text{ nm}}{50 \text{ mA}}$). Unten links: Messung des Seitenmodenunterdrückungsverhältnisses, das einen Wert von 30,3 dB aufweist. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.	80
70	Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei ca. $\lambda \sim 2,3 \mu\text{m}$. Das Maximum konnte extrapoliert werden auf $P_{GaSb} = 311,8 \text{ mbar}$ und $A_{GaSb} = 15,8 \text{ mVmA}$	81
71	Darstellung der Charakterisierungsdaten des ICL-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 3,298 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{3,69 \text{ nm}}{10 \text{ K}}$) und Stromstärke ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = \frac{2,17 \text{ nm}}{50 \text{ mA}}$). Unten links: Messung des optischen Spektrums des Lasers aufgenommen mit einem FTIR-Spektrometer. Auf Grund der geringen Auflösung des Spektrometers und der alleinigen Ausgabe von Absorptionskurven kann keine Seitenmodenunterdrückung bewertet werden. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.	82
72	Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei $\lambda \sim 3,3017 \mu\text{m}$	83
73	Darstellung der Charakterisierungsdaten des QC-Lasers im externen Resonator und mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda = 8,1 \mu\text{m}$. Oben links: Leistung-Strom-Kennlinie. Oben rechts: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge durch die Motorposition. Unten links: Messung des optischen Spektrums des Lasers aufgenommen mit einem FTIR-Spektrometer. Auf Grund der geringen Auflösung des Spektrometers und der alleinigen Ausgabe von Absorptionskurven kann keine Seitenmodenunterdrückung bewertet werden. Unten rechts: Spektroskopie-Qualifizierung mittels direkter Absorption.	84
74	Darstellung der QEPAS-Signal-Integrale als Funktion des Drucks bei $\lambda \sim 7,9156 \mu\text{m}$	85
75	Darstellung der CAD-Machbarkeitsstudie zur Realisierung eines integrierten QEPAS-Sensors mit Anregungslaser im Butterfly-Gehäuse. Das Gehäuse ist innen 18,8 mm lang und 8,1 mm zwischen den Kontakten breit.	86
76	Bild des QEPAS-Sensors im Butterfly-Gehäuse mit integriertem Anregungslaser nach CAD-Studie aus Abbildung 75.	87
77	Darstellung der Charakterisierungsdaten des InP-DFB-Lasers mit zentraler Wellenlänge bei $\lambda \sim 1,65 \mu\text{m}$. Links: Leistung-Strom-Kennlinie. Mitte: Darstellung des Durchstimmverhaltens der Wellenlänge in Abhängigkeit von Temperatur ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{1,5 \text{ nm}}{15 \text{ K}}$) und Stromstärke ($\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = \frac{2,6 \text{ nm}}{60 \text{ mA}}$). Rechts: Messung des Seitenmodenunterdrückungsverhältnisses, das einen Wert von $SMSR = 47,3 \text{ dB}$ aufweist.	87
78	Darstellung der Resonanzfrequenz des miniaturisierten QEPAS-Sensors bei zugeführtem Methan und Normalbedingungen.	88
79	Darstellung des QEPAS-Signals gegen den Diodenstrom des miniaturisierten QEPAS-Sensors bei zugeführtem reinem Methan und Normalbedingungen.	88

A.3 Tabellenverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1	Lösungen von Gleichung 48	26
2	Zusammenfassung der mechanischen und elektrischen Parameter. Beispielgrößen sind hier für ein „low noise“ QEPAS System: $L = 5 \text{ kH}$, $C = 5 \text{ fF}$, $R = 100 \text{ k}\Omega$ und $C_p = 2 \text{ pF}$ [64, 77].	28
3	Zusammenfassung der Parameter der Waferplanung	56
4	Das von SUNY berechnete und bereitgestellte Schichtsystem des Wafers mit $\lambda = 1,9 \text{ }\mu\text{m}$. Dieses Schichtsystem entspricht dem Wafer mit $\lambda = 2,02 \text{ }\mu\text{m}$ abgesehen von den 3 nm dickeren Potentialtöpfen.	57
5	Verwendete Materialien, deren Brechungsindizes sowie theoretische Schichtdicken bei $\lambda = 2 \text{ }\mu\text{m}$ und Einschichtsysteme ($k = 1$)	62

A.4 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Firmensitz der Sacher Lasertechnik GmbH in Marburg. Somit gilt mein erster Dank Herrn Dr. Joachim Sacher, dem ich für die freundliche Aufnahme in seinem Unternehmen, die gegebene Möglichkeit der externen Promotion neben der alltäglichen Arbeit, die interessante Aufgabenstellung dieser Dissertation und Unterstützung in diesen vergangenen Jahren danke. Außerdem danke ich Dr. Sacher für geleistete Hilfe und die Bereitstellung der nötigen Komponenten.

Die universitäre Betreuung erfolgte über eine Kooperation mit der Technischen Universität Clausthal. Hier geht mein besonderer Dank an Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schade vom Lehrstuhl für Angewandte Photonik des Instituts für Energieforschung und Physikalische Technologien für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Annahme der externen Promotion sowie deren Betreuung.

Für die bereitgestellte Schichtfolge der GaSb-Wafer danke ich Herrn Dr. Leon Shterengas von der State University of New York.

Ich danke Amber Black von der Sensor Photonics GmbH für die Zusammenarbeit bezüglich der Simulationen zu der Weiterverarbeitung der Laserwafer.

Für die Anleitung am Wirebonder und bei der Kollimation der Lasersysteme um $\lambda = 2 \mu m$ und $\lambda = 2,13 \mu m$ danke ich unserem Physiklaboranten Philipp Siebrecht.

Ebenfalls möchte ich mich bei Sebastian Schmidtmann für die Zusammenarbeit an der Sputteranlage zur Beschichtung der Laserchips bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Mario Mordmüller von der TU Clausthal für die Bereitstellung des von ihm geschriebenen QEPAS-Messprogramms sowie den durch seine Unterstützung erleichterten Einstieg in dieses Themenfeld.

Für die Hilfe am Hexapod, der für den Bau des MicroQEPAS benötigt wurde, danke ich Hanna Rohling.

Außerdem geht mein Dank an meine Masterstudenten Morten Hoppe und Andreas Sacher für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit, die auch zu mehreren Publikationen geführt hat.

Für das angenehme Arbeitsklima und für viele Diskussionen habe ich mich bei meinen Kollegen Morten Hoppe, Dr. Herve Tatenguem, Dr. Martin Honsberg, Sebastian Schmidtmann und Christian Assmann zu bedanken.

Für die freundliche Aufnahme, die gute Zusammenarbeit und die vielen kleinen Unterstützungen möchte ich mich bei allen Kollegen bei Sacher Lasertechnik bedanken.

Ein besonderes Dankeschön gilt meiner Familie für die alltägliche Unterstützung, die meist kaum auffällt.

A.5 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Alle benutzten Hilfsmittel sind unter Angabe der Literaturstellen kenntlich gemacht.

Marburg, den 16. August 2021

Tobias Milde